



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

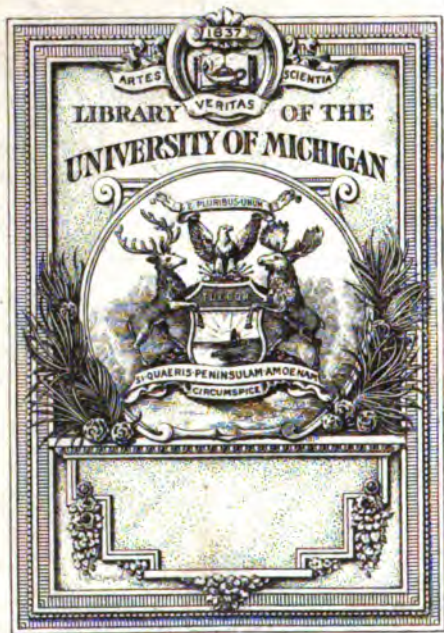
Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

## Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.





Chem. Lib

QD

1  
.J27



86797

**Jahresbericht**  
über die Fortschritte  
der  
**reinen, pharmaceutischen und technischen**  
**Chemie,**  
**Physik, Mineralogie und Geologie.**

Unter Mitwirkung von  
**H. Buff, F. Knapp, H. Will, F. Zamminer**

herausgegeben von

**Justus Liebig und Hermann Kopp.**

---

**Für 1855.**

---

**Glessen.**  
**J. Ricker'sche Buchhandlung.**  
**1856.**



## **Vorwort.**

---

Wie für die vorhergehenden Jahresberichte übernahm auch für den vorliegenden Herr Prof. Buff die Berichterstattung bezüglich der Molekularwirkungen, der Electricität und theilweise des Magnetismus; Herr Prof. Zaminer bezüglich des Diamagnetismus, der Bewegungslehre, der Akustik, der Optik und eines Theils der Wärmelehre; Herr Prof. Will bezüglich der Cyan- und Mellonverbindungen, der organischen Basen und der analytischen Chemie; Prof. Kopp neben der Redaction des Ganzen und den auf das letztere bezüglichen Arbeiten die Berichterstattung über die Atomenlehre, einen Theil der Wärmelehre, die unorganische Chemie und die anderen Theile der organischen Chemie, und das im Anhang zur analytischen Chemie Enthaltene.

Der Kreis befreundeter Lehrer der Naturwissenschaften, welche sich 1848 in Gießen zu der Bearbeitung eines Jahresberichtes über die Fortschritte der Chemie, Physik, Mineralogie und chemischen Geologie vereinigten, ist zersplittert und gelichtet worden. Prof. v. Liebig siedelte 1852 nach München über. Herr Prof. Knapp folgte 1853 gleichfalls einem Rufe nach Bayern. Seine dortige Berufsthätigkeit hinderte ihn, die bis dahin von ihm erstatteten Berichte über die Fortschritte der technischen Chemie fortzusetzen; Prof. Kopp hat für den vorliegenden wie für die zwei vorhergehenden Berichte versucht, einen Ueberblick über

#### IV

die wissenschaftlichen Leistungen auf dem Gebiete der technischen Chemie zu geben. Herr Prof. Dieffenbach, welcher die Berichte über die Fortschritte der chemischen Geologie in den früheren Jahresberichten erstattet hatte, wurde der Wissenschaft am 1. October 1855 durch den Tod entrissen. Die Hoffnung, daß Herr Prof. Ettling außer dem Berichte über die Fortschritte der Mineralogie auch den über die Fortschritte der chemischen Geologie übernehme, wurde durch seinen am 21. Juni 1856 erfolgten Tod vereitelt. — Die bisher erschienenen Jahresberichte haben ergeben, wie jeder einzelne Theil des Berichtes jedem anderen zur Ergänzung dient und wie nothwendig hierfür ein gemeinsames Arbeiten und stete Besprechung der Berichterstattenden ist. Diese Rücksicht liefs davon abstehen, anderswo Kräfte zur Berichterstattung über die Mineralogie und die chemische Geologie zu gewinnen zu suchen. Andererseits schien es Pflicht, dem Bericht möglichst diejenige Nützlichkeit zu wahren, welche ihm der bisher eingehaltene Plan und die angestrebte Vollständigkeit und Objectivität der Berichterstattung geben konnten. Es mag deshalb Nachsicht finden, daß Prof. Kopp für den vorliegenden Jahrgang eine Uebersicht des in der Mineralogie und der chemischen Geologie Gearbeiteten zu geben versucht hat; wie früher, wurde auch diesmal hauptsächlich das auf die Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften der Mineralien Bezügliche berücksichtigt, weniger die ausschließlich neue Fundorte betreffenden Angaben.

---



## Inhaltsverzeichnis.

---

### Physik und physikalische Chemie.

Molecularwirkungen . . . . .	1
Capillarität . . . . .	1
Leidenfrost'scher Versuch (s. g. sphäroidaler Zustand) . . . . .	4
Endosmose . . . . .	7
Atomenlehre . . . . .	9
Formveränderungen in festen Körpern . . . . .	9
Krystallbildung . . . . .	11
Krystallographie . . . . .	12
Abhängigkeit des spec. Gewichts vom krystallinen oder amorphen Zustand . . . . .	14
Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform . . . . .	15
Beziehungen zwischen Zusammensetzung, spec. Gewicht und Krystallform . . . . .	17
Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gewicht bei Flüssigkeiten . . . . .	18
Wärmelehre . . . . .	24
Mechanische Theorie der Wärme . . . . .	24
Einwirkung der Licht- und Wärmestrahlen auf die Massetheilchen . . . . .	25

Wärme durch Magnetismus erzeugt; Wärme durch Rotationsbewegung . . . . .	28
Ueber Reibung und Reibungswärme; Heizung mit Reibungswärme	29
Expansionsmaschine . . . . .	30
Specifische Wärme . . . . .	31
Thermometrie . . . . .	31
Ausdehnung . . . . .	33
Schmelzen; Volumveränderung bei demselben . . . . .	39
Sieden; Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Siedepunct	47
Spannkraft der Dämpfe . . . . .	51
Neue Form von Dampfmaschinen . . . . .	52
Wärmeleitung in Metallen . . . . .	52
Leitungsvermögen des Wismuths für Wärme und Electricität, des Gypses für Wärme . . . . .	54
Wärmestrahlung; Diathermanität von Gasarten und gefärbten Flüssigkeiten . . . . .	55
Beobachtung der Lufttemperatur; Temperatur des Bodens mit und ohne Schneedecke; Bildung des Grundeises; Temperatur der Quellen . . . . .	58
<b>Bewegungslehre . . . . .</b>	<b>60</b>
Molecularkräfte . . . . .	60
Allgemeine Bewegungslehre . . . . .	62
Gleichgewicht und Bewegung starrer Körper . . . . .	62
Relative Festigkeit von Stäben . . . . .	62
Elasticität und Festigkeit des Gußeisens . . . . .	64
Einfluß der Temperatur auf die Festigkeit . . . . .	64
Festigkeit von Leitungsdrähten . . . . .	65
Biegung von Prismen . . . . .	66
Biegungselasticität . . . . .	66
Torsionselasticität . . . . .	69
Torsion von Prismen . . . . .	71
Gleichgewicht bei der Torsion . . . . .	72
Widerstand gegen bewegte Last . . . . .	75
Schwingungen elastischer Scheiben . . . . .	75
Umdrehungsbewegung; Drehung der Schwingungsebene des Pendels; Apparate für Rotationsbewegung . . . . .	76
Gleichgewicht und Bewegung tropfbar flüssiger Körper . . . . .	77
Widerstand des Wassers gegen Schiffe . . . . .	77
Theorie des Ausflusses von Flüssigkeiten . . . . .	79
Ueber die Oberflächen rotirender Flüssigkeiten . . . . .	79
Hydraulische Apparate . . . . .	82
Physik der Erde . . . . .	83
Dichte der Erde; Ablenkung des Loths durch Gebirge . . . . .	83

Barometer; barometrische Höhenmessung; Zusammenhang zwischen dem Barometerstand und der Witterung; Abhängigkeit des Barometerstandes von der Windrichtung . . . . .	84
Thermometrische Höhenmessung . . . . .	87
Höhe der Wolken . . . . .	88
Entstehung der Erdbeben . . . . .	89
Beziehungen zwischen Luftströmungen und Erdmagnetismus . . . . .	91
<b>Akustik . . . . .</b>	<b>91</b>
Tonbildung durch Reflexion an Gittern . . . . .	91
Interferenz der Schallwellen . . . . .	92
Veranschaulichung der Schallschwingungen . . . . .	98
Fixirung der Schwingungszahlen . . . . .	95
Mathematische Theorie der Tonleiter und der Accorde . . . . .	96
Schwingungen der Luft in cylindrischen, sphärischen und konischen Pfeifen . . . . .	98
Bewegungen des Kehlkopfes beim Singen . . . . .	104
<b>Optik . . . . .</b>	<b>105</b>
Zusammenhang der electricischen mit den Licht- und Wärmeerscheinungen . . . . .	105
Phosphorescenz . . . . .	106
Das electricische Licht . . . . .	107
Absorption und Emission des Lichtes . . . . .	109
Dichte des Lichtäthers . . . . .	111
Verhalten des Aethers in bewegten Mitteln . . . . .	112
Aberration des Lichtes . . . . .	118
Beugung des Lichtes . . . . .	114
Interferenz des Lichtes; Interferenzlinien im Glimmer; Newton'sche Farbenringe . . . . .	115
Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes . . . . .	117
Brechung und Färbenerstreuung . . . . .	118
Refractometer . . . . .	118
Brechungscoefficienten . . . . .	119
Wellenlängen des ultravioletten Lichtes . . . . .	120
Zusammensetzung der Spectralfarben; Theorie der Farben . . . . .	128
Fluorescenz . . . . .	181
Lichtabsorption in Chlorophylllösungen . . . . .	188
Aberration durch Linsen . . . . .	184
Achromatismus der Fernröhre . . . . .	185
Mikroskopie . . . . .	135

Doppelbrechung . . . . .	136
Brechung und Reflexion des Lichtes an Zwillingskrystallen . . . . .	136
Doppelbrechung im Kalkspath . . . . .	138
Konische Refraction . . . . .	138
Stauroscop . . . . .	139
Optische Eigenschaften regulärer Krystalle . . . . .	141
Doppelbrechendes Prisma mit vier Bildern . . . . .	146
Distanzmesser . . . . .	147
Polariscop . . . . .	147
Optische Eigenschaften des Bergkrystalls . . . . .	147
Isochromatische Curven in doppelbrechenden Krystallen . . . . .	148
Farben gekühlter Gläser . . . . .	150
Doppelbrechende Krystalle . . . . .	150
Kreisförmige Polarisation; optische Zuckerprobe . . . . .	152
Optik der Atmosphäre . . . . .	153
Brechkraft der atmosphärischen Luft . . . . .	153
Dispersion des Lichtes in der Atmosphäre . . . . .	154
Theorie der atmosphärischen Strahlenbrechung . . . . .	155
Flimmern der Fixsterne . . . . .	157
Zodiakallicht . . . . .	159
Luftspiegelung . . . . .	160
Physiologische Optik . . . . .	160
Hof um Kerzenflammen, den Mond u. a. . . . .	160
Sphärische Aberration und Beugungserscheinungen im menschlichen Auge . . . . .	161
Physiologie des Gesichtsinns . . . . .	161
Accommodationsfehler des Auges; Nah- und Fernsichtigkeit . . . . .	165
Sehen mit zwei Augen . . . . .	166
Helligkeit beim Sehen . . . . .	171
Optische Täuschung . . . . .	171
Beurtheilung der Horizontalität . . . . .	172
Theorie des Glanzes . . . . .	172
Subjective Farben . . . . .	172
Chemische Wirkungen des Lichtes . . . . .	172
Photochemische Messungen . . . . .	172
Photographie . . . . .	174
Photographie auf Collodion, auf Eiweiß, auf Wachspapier . . . . .	175
Anfertigung positiver Bilder . . . . .	183
Verblässen der Bilder . . . . .	184
Photochromie . . . . .	185
Photographische Apparate . . . . .	186
Heliographische Gravirung . . . . .	187
Photolithographie . . . . .	189
Photographische Vervielfältigung von Zeichnungen . . . . .	190

<b>Magnetismus</b>	190
Electromagnetismus	190
Erdmagnetismus	191
Nordlicht	195
Coërcitivkraft	195
Magnetische Kraft des Sauerstoffs	197
Theorie des Magnetismus	199
Diamagnetische Polarität	209
Magnetisches Verhalten der Krystalle	214
Circularpolarisation durch Magnetismus	215
 <b>Electricität</b>	 216
Electrische Vertheilung	216
Absorption der Electricität durch befeuchtete Oberflächen	218
Versuche mit Telegraphen-Drähten	218
Verdichtungsapparate	220
Luftelectricität	221
Electroscop; Sinns-Electrometer	221
Galvanometer	221
Galvanische Kette	222
Entgegengesetzte Ströme	225
Leitungsfähigkeit der Luft	227
Electromotorische Kraft	228
Polarisation	229
Electrolyse	229
Physikalische Leitung in Flüssigkeiten	236
Electrothermische Zersetzungen	238
Electrisches Licht	239
Thermoëlectricität	243
Induction durch gespannte Electricität	243
Volta-Induction	244
Inductions-Electrisirmaschine	245
Wärmewirkungen der Inductionsfunken	259
Rotationsmagnetismus	260
Induction durch Torsion	261
Wärme durch Magneto-Induction	261
Die Theorien der electromagnetischen und der Inductionswirkungen	262

**Unorganische Chemie.**

<b>Allgemeines</b> . . . . .	<b>266</b>
Verwandschaft . . . . .	266
S. g. katalytische Zersetzungen . . . . .	267
Auflösung . . . . .	268
Wechselseitige Zersetzung von Salzen in Lösungen . . . . .	269
Zersetzung unlöslicher Salze durch die Lösungen löslicher . . . . .	273
Gasabsorption . . . . .	278
<b>Sauerstoff</b> . . . . .	<b>286</b>
Ozon . . . . .	286
Verbrennung . . . . .	291
<b>Wasserstoff</b> . . . . .	<b>292</b>
Wasser . . . . .	298
<b>Kohlenstoff; Kohlensäure</b> . . . . .	<b>296</b>
<b>Boron; bors. Salze</b> . . . . .	<b>299</b>
<b>Phosphor; Phosphorverbindungen</b> . . . . .	<b>300</b>
<b>Schwefel; unterschweflige Säure; schweflige Säure; Schwefelsäure;</b> <b>Wasserstoffschwefel</b> . . . . .	<b>302</b>
<b>Selen</b> . . . . .	<b>314</b>
<b>Jod</b> . . . . .	<b>316</b>
<b>Fluor</b> . . . . .	<b>317</b>
<b>Stickstoff; Salpetersäure; atmosphärische Luft; Ammoniak</b> . . . . .	<b>318</b>
<b>Metalle im Allgemeinen; Metallreduction durch Electrolyse</b> . . . . .	<b>319</b>
Metalllegirungen . . . . .	326
Oxyde im Allgemeinen . . . . .	328
<b>Kalium; Kali; Kalisalze</b> . . . . .	<b>331</b>
<b>Natrium; Natronsalze</b> . . . . .	<b>336</b>
<b>Lithium; Lithion und Salze desselben</b> . . . . .	<b>339</b>
<b>Baryum; Barytsalze</b> . . . . .	<b>341</b>
<b>Strontium; Strontiansalze</b> . . . . .	<b>342</b>
<b>Calcium; Kalksalze</b> . . . . .	<b>343</b>
<b>Magnesium; Magnesiasalze</b> . . . . .	<b>344</b>
<b>Cer-, Lanthan- und Didymverbindungen</b> . . . . .	<b>347</b>
<b>Aluminium; Thonerdesalze</b> . . . . .	<b>349</b>
<b>Beryllium und Verbindungen desselben</b> . . . . .	<b>356</b>
<b>Silicium; Kieselerde und Verbindungen derselben; Glas</b> . . . . .	<b>361</b>
<b>Ilmenium; Niobium; Tantal</b> . . . . .	<b>371</b>
<b>Wolfram</b> . . . . .	<b>372</b>
<b>Molybdän; molybdäns. Salze</b> . . . . .	<b>373</b>
<b>Chrom; Chromsäure, chroms. und Chromoxydverbindungen</b> . . . . .	<b>374</b>
<b>Mangan; Manganoxyde; Mangansalze</b> . . . . .	<b>379</b>
<b>Arsen; arsenige Säure</b> . . . . .	<b>382</b>

Antimon . . . . .	382
Wismuth und Verbindungen desselben . . . . .	384
Zink; Zinkverbindungen . . . . .	386
Cadmium; Verbindungen desselben . . . . .	390
Zinn; Verbindungen desselben . . . . .	394
Blei; Oxyde und Salze desselben . . . . .	397
Eisen; Oxyde und Salze desselben . . . . .	400
Kobalt; Oxyde und Salze desselben . . . . .	406
Nickel; Salze desselben . . . . .	411
Kupfer; Chlorverbindungen desselben . . . . .	413
Quecksilber; Verbindungen desselben . . . . .	415
Silber; Silbersalze . . . . .	418
Gold . . . . .	419
Platin und Verbindungen desselben . . . . .	420
S. g. Platinmetalle und Verbindungen derselben . . . . .	422

**Organische Chemie.**

Allgemeines . . . . .	436
Constitution und Classification der organischen Verbindungen . . . . .	436
Cyanverbindungen . . . . .	437
Blausäure . . . . .	437
Ferrocyan-Doppelsalze . . . . .	438
Platincyan-Verbindungen . . . . .	439
Cyanverbindungen der Platinmetalle . . . . .	444
Knallquecksilber; Knallsilber . . . . .	447
Fulminursäure o. Isocyanursäure . . . . .	448
Mellonverbindungen . . . . .	455
Säuren und dahin Gehöriges . . . . .	462
Oxalsäure . . . . .	462
Bernsteinsäure . . . . .	466
Fettsäure . . . . .	468
Camphersäure . . . . .	469
Schleimsäure . . . . .	470
Weinsäure . . . . .	472
Pyroweinsäure . . . . .	478
Aepfelsäure . . . . .	478
Benzoesäure : Chlorbenzoesäure . . . . .	480



Zimmtsäure . . . . .	481
Mandelsäure . . . . .	481
Anissäure . . . . .	481
Insolinsäure . . . . .	481
Salicylsäure . . . . .	484
Nitrosalicylsäure ; Anilotinsäure . . . . .	487
Salicylursäure . . . . .	490
Pipitzaholinsäure . . . . .	492
Chrysophansäure . . . . .	493
Mekonsäure ; Komonsäure . . . . .	494
Gerbsäure . . . . .	496
Catechu und Säuren desselben . . . . .	496
Pyrocatechin o. Pyromoringerbsäure . . . . .	498
Ameisensäure . . . . .	500
Essigsäure . . . . .	501
Acetylverbindungen ; Aldehyd ; Aceton . . . . .	508
Propionsäure ; Butteressigsäure . . . . .	507
Buttersäure . . . . .	510
Valeriansäure : Valeraldehyd . . . . .	511
Caprylsäure : Caprylaldehyd . . . . .	511
Hordeinsäure . . . . .	513
Stearinsäure . . . . .	514
Fett aus verwesenen Thierkörpern . . . . .	517
Chinesischer Pflanzentalg . . . . .	519
Maifurra-Talg . . . . .	520
Erdnufsöl . . . . .	520
Ricinusöl . . . . .	522
Fette im Allgemeinen ; Zersetzungen derselben . . . . .	527
Einwirkung von Ammoniak auf Oele und Fette . . . . .	531
Pikrinsäure : Pikraminsäure . . . . .	533
Hippursäure . . . . .	536
 Organische Basen . . . . .	 537
Phosphorhaltige Basen . . . . .	537
S. g. zusammengesetzte Ammoniake und Verbindungen derselben . . . . .	539
Anilin . . . . .	540
Nitranilin und Parannitranilin . . . . .	542
Azobenzol ; Benzidin . . . . .	546
Cymidin . . . . .	546
Durch Destillation des Cinchonins erhaltene Basen . . . . .	548
Doppelchlorüre von Chinolin u. a. . . . .	551
Basen des Steinkohlentheers . . . . .	551
Zersetzung von Pyridin und Pikolin durch Platinchlorid . . . . .	553

Cumaramin . . . . .	555
Phthalidin . . . . .	556
Amarin; Lophin . . . . .	558
Furfurin . . . . .	559
Wirkung von Amarin, Furfurin und Anisin auf den Organismus . . . . .	561
Base in der Copalcha-Rinde . . . . .	562
Meconin o. Opianyl . . . . .	563
Codein . . . . .	566
Sanguinarin . . . . .	566
Caffein . . . . .	566
Strychnin . . . . .	567
Berberin . . . . .	568
Piperin . . . . .	568
Veratrin . . . . .	568
Unterschweflgs. Salze verschiedener organischer Basen . . . . .	571
 Alkohole und dahin Gehöriges . . . . .	 572
Ueber Alkoholradicale im Allgemeinen . . . . .	572
Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen u. a. . . . .	576
Zinkäthyl . . . . .	576
Stibäthylverbindungen; Stybäthylum . . . . .	579
Stibamyle . . . . .	586
Phosphoräthyle . . . . .	590
Tellurmethyl . . . . .	591
Telluramyl . . . . .	594
Selenmethyl . . . . .	595
Methyläther . . . . .	598
Methylätherschwefelsäure . . . . .	598
Chlormethyl; Chloroform; Bromoform . . . . .	599
Alkohol . . . . .	602
Aether . . . . .	604
Perchloräther . . . . .	606
Aetherschwefelsäure . . . . .	607
Elaylverbindungen . . . . .	608
Propylalkohol . . . . .	611
Butylalkohol . . . . .	613
Amylalkohol . . . . .	614
Caprylalkohol . . . . .	615
Aethyl . . . . .	615
Allyl- oder Propylenylverbindungen . . . . .	616
Benzylverbindungen . . . . .	621
Anisalkohol . . . . .	623

Glycerin und Derivate desselben; Constitution der Glycerinverbindungen . . . . .	625
Kohlenwasserstoffe; flüchtige Oele . . . . .	630
Paraffin . . . . .	630
Naphtalin und davon sich Ableitendes . . . . .	631
Chrysen; Pyren . . . . .	633
Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n-6}$ (Benzol, Toluol, Xylol u. a.) . . . . .	634
Terpentinöl und isomere Oele . . . . .	642
Kreosot . . . . .	652
Zimmtblätter-Oel . . . . .	654
Wurmsamen-Oel . . . . .	655
Senföl und davon sich Ableitendes . . . . .	656
Farbstoffe . . . . .	657
Verbreitetere Farbstoffe der Pflanzen . . . . .	657
Farbstoff aus den Artischocken . . . . .	658
Indigo . . . . .	659
Farbstoffe aus der Krappwurzel . . . . .	665
Farbstoff der Rottlera tinctoria . . . . .	669
Zuckerarten; Stärkmehl; Gummi; Holzfaser . . . . .	670
Rohrzucker; Traubenzucker; Milchsucker . . . . .	670
Melitose; Pinit; Mannit . . . . .	673
Verbindungen zuckerartiger Substanzen mit Säuren . . . . .	675
Stärkmehl . . . . .	679
Gummi; Pflanzenschleim . . . . .	679
Holzfaser : Pyroxylin (Schiefesbaumwolle) . . . . .	681
Eigenthümliche Pflanzenstoffe . . . . .	687
Populin . . . . .	687
Jalappin; Convolvulin . . . . .	692
Quercitrin . . . . .	698
Pikrotoxin; Digitalin . . . . .	699
Phloridzin : Phloretin . . . . .	699
Pflanzenchemie . . . . .	703
Keimen . . . . .	703
Assimilation des Stickstoffs . . . . .	704
Einfluß des Bodens auf Pflanzenentwicklung . . . . .	709

Wurzel der <i>Ononis spinosa</i> . . . . .	718
Wurzel von <i>Petasites vulgaris</i> ; Wurzelknollen von <i>Dioscorea batatas</i>	718
Bambusrohr . . . . .	719
Chinarinden . . . . .	720
<i>Calluna vulgaris</i> ; <i>Leonodon</i> <i>Taraxacum</i> ; <i>Hydrocyle Asiatica</i> .	722
Blätter von <i>Ilex aquifolium</i> ; Blätter von <i>Arctostaphylos uva ursi</i> ; Tabakblätter; Cocablätter; Cichorienblätter . . . . .	723
Blüthen von <i>Colchicum autumnale</i> . . . . .	724
Früchte der <i>Garcinia Mangostana</i> ; Hülsen von <i>Colutea arborescens</i> ; Hanfsamen . . . . .	725
Opium . . . . .	727
<i>Viscum album</i> . . . . .	727
<i>Secale cornutum</i> . . . . .	728
Grüne Substanz in Algen . . . . .	728
<b>Nähere Bestandtheile des Thierkörpers</b> . . . . .	729
Fibrin . . . . .	729
Harnstoff . . . . .	729
Leucin . . . . .	729
Kreatin und Derivate desselben . . . . .	730
<b>Thierchemie</b> . . . . .	733
Verdauung . . . . .	733
Blut . . . . .	734
Milch . . . . .	739
Harn . . . . .	740
Eiter . . . . .	742
Eischale . . . . .	742
Speichelstein; Pankreasstein; Nierenstein . . . . .	742
Zur Kenntniss des Fötuslebens . . . . .	743
Muskeln . . . . .	745
Lungengewebe . . . . .	747
Haare; Hornsubstanz; Fischschuppen . . . . .	750
Ichthyosismasse . . . . .	752
Oeliges Secret der Zibethmaus . . . . .	754
<i>Chrysomela asnea</i> . . . . .	754
Farbstoff in <i>Melolontha vulgaris</i> . . . . .	754
Cantharidin . . . . .	755

**Analytische Chemie.**

Gasanalyse . . . . .	756
Volumetrische Analyse . . . . .	759

Unterschweflgs. Natron als Scheidungsmittel . . . . .	767
Indirecte Analyse . . . . .	767
Complementär- Colorimeter . . . . .	768
Sauerstoff . . . . .	768
Wasser; Prüfung des Wassers . . . . .	770
Kohlenstoff (organische Analyse) . . . . .	771
Schiefspulver . . . . .	775
Kohlensäure . . . . .	776
Phosphor . . . . .	779
Phosphorsäure . . . . .	781
Bestimmung der Phosphorsäure im Harn . . . . .	783
Prüfung der Knochenasche u. a. . . . .	786
Schwefel in Schwefelwassern . . . . .	787
Schwefelsäure . . . . .	787
Chlor; Chlorkalk . . . . .	788
Brom . . . . .	790
Jod . . . . .	790
Stickstoff . . . . .	795
Ammoniak; Bestimmung desselben im Guano . . . . .	797
Bestimmung des Ammoniaks im Harn . . . . .	798
Bestimmung der Alkalien in Silicaten . . . . .	799
Kalk . . . . .	799
Untersuchung von Mergel und von Ackererde . . . . .	800
Scheidung alkalischer Erden . . . . .	801
Braunsteinprobe . . . . .	802
Analyse der Chromerze . . . . .	803
Wolframsäure . . . . .	803
Arsen . . . . .	803
Eisen . . . . .	804
Trennung von Eisenoxyd und Thonerde . . . . .	804
Trennung von Nickel und Eisen; von Nickel und Kobalt . . . . .	806
Kobalt . . . . .	808
Kupfer . . . . .	809
Analyse von Messing und Bronze . . . . .	810
Quecksilber . . . . .	812
Silber . . . . .	813
Chlorsilber als Löthrohrreagens . . . . .	813
Analyse der Platinerze . . . . .	814
Aschenanalyse . . . . .	817
Blausäure und andere Cyanverbindungen . . . . .	817
Prüfung des gelben Blutlaugensalzes . . . . .	818
Bestimmung des Zuckers . . . . .	818
Stärkmehl . . . . .	820

Cellulose . . . . .	821
Prüfung von Oelen . . . . .	822
Colchicin . . . . .	822
Mutterkorn . . . . .	823
Prüfung der Orseille . . . . .	823
Prüfung der Milch . . . . .	824
Cholesterin; Gallenprobe . . . . .	825
Proteinkörper . . . . .	825
Blutflecken . . . . .	826
Apparate . . . . .	828
Regenwasser . . . . .	829
Meerwasser . . . . .	829
Brunnen-, Quell- und Flußwasser . . . . .	831

### Technische Chemie.

Metalle und Legierungen . . . . .	846
Silber . . . . .	846
Gold . . . . .	847
Blei . . . . .	848
Zink . . . . .	848
Eisen . . . . .	849
Legierungen . . . . .	850
Überziehen metallischer Gegenstände mit anderen Metallen . . . . .	851
Säuren; Basen; Salze . . . . .	852
Borsäure . . . . .	852
Schwefelsäure . . . . .	852
Schwefels. Natron . . . . .	852
Natron; Soda . . . . .	854
Baryt und Barytsalze . . . . .	856
Salmiak . . . . .	857
Alaun; schwefels. Thonerde . . . . .	857
Chroms. Salze; Blutlangensalz, Berlinerblau u. a.; Bleiweiß; . . . . .	
Bleizucker . . . . .	860
Schiefspulver . . . . .	860
Verhütung von Kesselstein . . . . .	861

# XVIII

# Inhaltsverzeichnis.

Glasbereitung; Töpferei; Mörtel . . . . .	861
Glas . . . . .	861
Töpferei; Porcellan, Steingut . . . . .	862
Hydraulischer Mörtel; hydraulischer Kalk . . . . .	862
Verkieselung . . . . .	865
 Agriculturchemie . . . . .	 872
Bodenanalysen . . . . .	872
Pflanzenernährung und Düngerwirkung . . . . .	876
 Nahrungsmittel . . . . .	 888
Untersuchung verschiedener vegetabilischer Nahrungsmittel und Futterarten . . . . .	888
Zuckerfabrikation . . . . .	890
Weingeist . . . . .	890
Bier . . . . .	892
Wein . . . . .	893
Fleisch . . . . .	893
Milch . . . . .	896
Kochsalz . . . . .	896
 Brennstoffe und Beleuchtungsstoffe . . . . .	 896
Brennstoffe . . . . .	896
Leuchtgas . . . . .	897
Paraffin und andere Kohlenwasserstoffe zur Beleuchtung . . . . .	899
Oel . . . . .	900
Talg . . . . .	900
Stearinfabrikation . . . . .	900
 Anwendung der Pflanzenfaser . . . . .	 901
Conserviren des Holzes . . . . .	901
Flachsbereitung . . . . .	901
Bleichen . . . . .	901
 Färberei . . . . .	 902



**Mineralogie.**

<b>Allgemeines : Classification; Bestimmung der Krystallform; polymerer Isomorphismus; Einschlüsse und Verwachsungen</b>	<b>903</b>
<b>Metalloide : Diamant; Graphit</b>	<b>904</b>
<b>Metalle : Platin; Platinerze; Osmium-Iridium; Blei; Aluminium?</b>	<b>905</b>
<b>Telluride; Arsenide : Tetradymit; Arsenikkies</b>	<b>907</b>
<b>Sulfuride; Selenide : Silberglanz, Acanthit; Zinnober (Koralenerz); Zinkblende; Manganblende; Schwefelkies; Wasserkies; Nickelties (Haarkies); Kupferkies; Barnhardt; Buntkupferers; Kupferwismuthers; Fahlers; Brongniardit; Dufrenoyit; Arsenomelan, Skleroklas; Heteromorphit (Federers); Plagionit</b>	<b>907</b>
<b>Wasserfreie Oxyde : Anatas; Hausmannit; Bleiglätte; Ilmenit; Magneteisen; Franklin; Quarz</b>	<b>915</b>
<b>Wasserhaltige Oxyde : Brauneisenstein (Bohners)</b>	<b>920</b>
<b>Silicate im Allgemeinen : Künstliche Silicate (Schlacken)</b>	<b>921</b>
<b>Wasserfreie Silicate mit Basen <math>R_2O_3</math> : Disthen; Andalusit; Indisch-Both</b>	<b>924</b>
<b>Wasserfreie Silicate mit Basen <math>RO</math> : Zirkon (Ostranit); Augit, Diopsid, Hypersthen, Diallag, Wollastonit, Enstatit; Rhodonit (Pajsbergit, Fowlerit); Babingtonit; Hornblende; Chrysolith</b>	<b>925</b>
<b>Wasserfreie Silicate mit Basen <math>R_2O_3</math> und <math>RO</math> : Epidot; Allanit (Orthit); Partschin; Granat; Idokras; Skapolith (Mejonit); Wilsonit; Prehnitoid; Alvit; Leucit; Euklas; Nephelin; Orthoklas; triklinometrischer Feldspath : Labrador, Saesurit, Andesin, Bytownit; Hyalophan; Weissgit; zweiaxiger Glimmer (Phlogopit; Margarit o. Perlglimmer; Margarodit; Astrophyllit)</b>	<b>981</b>
<b>Wasserhaltige Silicate mit Basen <math>R_2O_3</math> : Allophan; Hypoxanthit</b>	<b>951</b>

**XX****Inhaltsverzeichnis.**

<b>Wasserhaltige Silicate mit Basen RO : Pektolith (Stellit, Gyrolith); Kieselkupfer (Kupferpechers); neues Silbermineral? Nickel-Gymnit?</b>	<b>952</b>
<b>Wasserhaltige Silicate mit Basen <math>R_2O_3</math> und RO : Harmotom; Edingtonit (Glottalit); Tritomit; Saponit</b>	<b>954</b>
<b>Silicate mit Hydraten : Serpentin (Pikrolith); Pseudophit; Leuchtenbergit; Chlorophänerit; Kämmererit (Rhodochrom)</b>	<b>955</b>
<b>Silicate mit Fluoriden, Boraten u. a. : Chondrodit; Leukophan; Datolith; Turmalin (Zeuxit)</b>	<b>957</b>
<b>Titanate, Tantalate, Wolframate, Molybdate, Vanadate : Perowskit; Ytrotitanit (Keilhaut); Eukolit; Euxenit; Fergusonit (Tyril); Wolfram; Bleigelb; Vanadinbleierz; Descloizit?; Eusynchit</b>	<b>960</b>
<b>Antimoniate; Arseniate; Phosphate : Ammiolith; Kampylit (Mimetesit); Pyromorphit; Apatit; Phosphorit; Ytterspath (Xenotim); Phosphorochalcit (Lunnit, Pseudomalachit); Vivianit (Eisenlasur)</b>	<b>965</b>
<b>Sulfate : Bleivitriol (Johnstonit); Schwerspath (Baryto-Cölestin); Cölestin; Anhydrit; Aluminit (Paraluminit); Felsöbanyt; Tauriscit; Stypticit; Kupfervitriol; Haarsalz; Federalaun; Bittersalz; Glaubersalz</b>	<b>968</b>
<b>Carbonate : Weißbleierz; Arragonit; Kalkspath; Bitterspath, Ankerit u. a.; Mesitinspath (Pistomesit); Magnesit; Eisenspath; Zinkspath (Herrerit); Malachit; Kupferlasur; Nepaulit</b>	<b>972</b>
<b>Fluoride; Chloride; Bromide : Flusspath; Kryolith; Steinsalz; Marcyllit; Bromsilber</b>	<b>976</b>
<b>Pseudomorphosen : Pseudomorphosen im Allgemeinen; Bildung von Glimmer aus anderen Mineralien; Umwandlung des Andalusits, des Labradors, der Hornblende, des Bleiglanzes; Arragonit nach Gyps (Schaumkalk); Serpentin nach Hornblende und Augit; Prosopit</b>	<b>977</b>
<b>Organoide : Honigstein; Scheererit; Branchit; Scleretinit; Jaulingit</b>	<b>983</b>

**Chemische Geologie.**

<b>Allgemeines</b> . . . . .	986
Spaltungsrichtungen der Gesteine . . . . .	986
Bildung der Erzgänge, der Quarzgänge . . . . .	986
Gesteinsumbildung . . . . .	988
Verkieselung . . . . .	990
Gerölle mit Eindrücken; Bildung des Kalktuffs; Ursprung von Soolquellen . . . . .	992
<b>Ungeschichtete Gesteine</b> : Granit; Syenit, Feldspathporphyr, Augitgestein; Froidronit; Melaphyr; Amygdalophyr; Phono- lith; Serpentinporphyr; Gabbro, Grünsteine . . . . .	998
Schwefelreiches Tuffgestein; vulkanische Asche; Gas- emanationen . . . . .	1001
<b>Geschichtete Gesteine</b> : Thonschiefer; Alaunschiefer; Glim- merschiefer; Schalsteine; Sandsteine; Kalksteine und Dolo- mite; Magnesitfels . . . . .	1008
Entstehung der Steinkohle . . . . .	1019
Flussschlamm; Schlamm des toten Meeres . . . . .	1019
Infusorienerde . . . . .	1020
<b>Meteorsteine</b> . . . . .	1021
Rother Regen . . . . .	1029





## Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, daß die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . Reihe [Folge, série, series] ist.

Ann. Ch. Pharm.	bedeutet :	Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von Wöhler, Liebig u. Kopp. — Leipzig u. Heidelberg.
Ann. ch. phys.	"	Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Pelouse, Boussingault, Regnault et Senarmont. — Paris.
Ann. min.	"	Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.
Arch. Pharm.	"	Archiv der Pharmacie, herausgegeben von Bley. — Hannover.
Arch. ph. nat.	"	Archives des sciences physiques et naturelles. — Genève.
Berl. Acad. Ber.	"	Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.
Bull. géol.	"	Bulletin de la société géologique de France. — Paris.
Chem. Centr.	"	Chemisches Centralblatt, redigirt von Knop. — Leipzig.
Chem. Gaz.	"	Chemical Gazette, conducted by Francis. — London.
Chem. Soc. Qu. J.	"	The Quarterly Journal of the Chemical Society of London. — London.
Cimento	"	Il nuovo Cimento, compilato da Matteucci e Piria. — Pisa.
Compt. rend.	"	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.
Cosmos	"	Cosmos, revue encyclopédique hebdomadaire, redigée par Moigno. — Paris.
Dingl. pol. J.	"	Polytechnisches Journal, herausgegeben von J. G. Dingler u. E. M. Dingler. — Stuttgart.
Jahrb. Miner.	"	Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geognosie, Geologie und Petrefactenkunde, herausgegeben von Leonhard u. Bronn. — Stuttgart.
Instit.	"	L'Institut; section des sciences mathématiques, physiques et naturelles. Dirigé par Arnould. — Paris.
J. chim. méd.	"	Journal de chimie médicale, dirigé par Chevalier. — Paris.
J. pharm.	"	Journal de pharmacie et de chimie, par Boullay, Bussy, Soubeiran, Henry, Boudet, Cap, Boutron-Charlard, Fremy, Guibourt, Barreswil, Buignet et Gobley. — Paris.
J. pr. Chem.	"	Journal für practische Chemie, herausgegeben von Erdmann u. Werther. — Leipzig.
N. Jahrb. Pharm.	"	Neues Jahrbuch für Pharmacie, redigirt von Wals u. Winckler. — Speyer.
N. Repert. Pharm.	"	Neues Repertorium für Pharmacie, herausgegeben von Buchner. — München.
Petersb. Acad. Bull.	"	Bulletin de la classe physico-mathématique de l'académie de St. Petersbourg.

- Pharm. Centr. bedeutet : Chemisch - Pharmaceutisches Centralblatt, redigirt von Knop. — Leipzig.
- Pharm. J. Trans. " Pharmaceutical Journal and Transactions, edited by Bell. — London.
- Phil. Mag. " The London, Edinburgh' and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by Brewster, Taylor, Kane, Francis and Tyndall. — London.
- Phil. Trans. " Philosophical Transactions of the Royal Society of London. — London.
- Pogg. Ann. " Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von Poggendorff. — Leipsig.
- Sill. Am. J. " The American Journal of Science and Arts, conducted by Silliman, Silliman jr. and Dana. — Newhaven.
- Vierteljahrschr. pr. Pharm. bedeutet : Vierteljahresschrift für practische Pharmacie, herausgegeben von Wittstein. — München.
- Wien. Acad. Ber. bedeutet : Sitzungsberichte der mathematisch - naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.
- Zeitschr. Pharm. " Zeitschrift für Pharmacie, herausgegeben vom deutschen Pharmaceutenverein. — Leipsig.

In diesem Jahresbericht ist Atom- und Aequivalentgewicht als gleichbedeutend angenommen, und folgende Zeichen und Gewichte liegen den Formeln zu Grund :

Aluminium	Al=13,7	Kobalt	Co=29,5	Selen	Se=89,5
Antimon	Sb=129	Kohlenstoff	C=6	Silber	Ag=108,1
Arsen	As=75	Kupfer	Cu=81,7	Silicium	Si=21,8**)
Baryum	Ba=68,5	Lanthan	La=47	Stickstoff	N=14
Beryllium	Be=4,7*)	Lithium	Li=6,5	Strontium	Sr=43,8
Blei	Pb=108,7	Magnesium	Mg=12	Tantal	Ta=184
Boron	B=10,9	Mangan	Mn=27,6	Tellur	Te=64,2
Brom	Br=80	Molybdän	Mo=46	Terbium	Tb
Cadmium	Cd=56	Natrium	Na=23	Thorium	Th=59,6 †)
Calcium	Ba=20	Nickel	Ni=29,6	Titan	Ti=25
Cerium	Ce=47	Niobium	Nb	Uran	U=60
Chlor	Cl=35,5	Norium	No	Vanadium	V=68,6
Chrom	Cr=26,7	Osmium	Os=99,6	Wasserstoff	H=1
Didym	D=48	Palladium	Pd=68,8	Wismuth	Bi=208
Eisen	Fe=28	Phosphor	P=31	Wolfram	W=92
Erbium	E	Platin	Pt=98,7	Yttrium	Y
Fluor	Fl=19	Quecksilber	Hg=100	Zink	Zn=32,6
Gold	Au=197	Rhodium	Rh=52,2	Zinn	Sn=58
Jod	J=127,1	Ruthenium	Ru=52,2	Zirkonium	Zr=22,4††)
Iridium	Ir=99	Sauerstoff	O=8		
Kalium	K=39,2	Schwefel	S=16		

\*) Wenn Beryllerde = BeO. — \*\*) Wenn Kieselerde = SiO<sub>2</sub>. — †) Wenn Thorerde = ThO.  
— ††) Wenn Zirkonerde = ZrO.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.

# Physik und physikalische Chemie.

---

Bekanntlich hat Plateau (1) schon im Jahre 1842 ein Molecular-  
wirkungen.  
Capillartiss. Verfahren beschrieben, wonach es ihm gelang, durch Einbringen von Oel in verdünnten Weingeist von gleicher Dichtigkeit frei schwebende Kugeln von sehr bedeutender Gröfse zu erhalten. Wenn er eine solche Kugel mittelst einer geeigneten Vorrichtung (einer wagerecht gestellten Metallscheibe, die von der Oelkugel umgeben und von einer dünnen, senkrechten, leicht beweglichen Axe getragen wurde) in eine langsame rotirende Bewegung versetzte, sah er dieselbe an den Polen sich abplatten und an dem Aequator anschwellen. Wurde die Umdrehungsgeschwindigkeit gesteigert, so begann die Oelmasse in ihrer Umwälzungsaxe sich auszuhöhlen und ging endlich in einen Ring über, der sich von der Scheibe losriß und frei schwebend eine kurze Zeit um seinen Mittelpunkt rotirte (2). Die mathematische Begründung dieser Vorgänge und im Allgemeinen eine Bestimmung der Oberflächengestalten rotirender Flüssigkeiten ist kürzlich von Beer (3) versucht worden. Bezüglich des näheren Inhaltes dieser Untersuchung verweisen wir auf den Abschnitt über Gleichgewicht und Bewegung tropfbar-flüssiger Körper in diesem Jahresbericht.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 2. — (2) Pogg. Ann. Erg.-Bd. II, 249. —

(3) Pogg. Ann. XCVI, 1 u. 120.



## Capillarität.

Aus den hydraulischen Studien Savart's (1) ist es bekannt, daß zwei Wasserstrahlen, die aus gleichen kreisrunden Oeffnungen mit gleicher Geschwindigkeit austreten, wenn ihre Axen in eine gerade Linie fallen und sie sich an solchen Stellen treffen, wo jeder von beiden noch vollkommen zusammenhängend ist, eine fast kreisrunde spiegelnde Wasserscheibe bilden, deren Lage die Richtung der Strahlen winkelrecht durchschneidet. Sie hat einen wulstartigen Rand, von welchem sich das Wasser, nach fast gänzlicher Erschöpfung seiner Geschwindigkeit, ringsum in Tropfen ablöst. Diese rasche und beinahe bis zum Erlöschen gehende Abnahme der lebendigen Kraft der zusammenstossenden Strahlen ist, wie Hagen (2) überzeugend dargethan; nicht eine Folge des Stosses, sondern muß als eine Wirkung der Capillarität angesehen werden. Aus demselben Gesichtspuncte hat neuerdings auch Magnus (3) diese interessante Untersuchung aufgenommen, hauptsächlich mit Rücksicht auf diejenigen Erscheinungen, welche eintreten, wenn die beiden zusammentreffenden Strahlen einen Winkel bilden.

Zu seinen Versuchen benutzte er ein Wasserbehälter, in dessen Boden ein mittelst eines Hahnes verschließbares Rohr eingesetzt war, aus dem das Wasser beim Oeffnen des Hahnes gleichzeitig in zwei lange, ziemlich weite Schläuche von vulcanisirtem Caoutchouc eindringen mußte. Beide waren an ihren vorderen Enden mit Messingansätzen versehen, auf welche Kappen aufgesteckt wurden, in deren dünner Wand sich die Ausströmungsöffnungen befanden. Mittelst dieser Schläuche, deren Ausmündungen auf festen Gestellen ruhten, war es möglich, dem ausfließenden Strahle jede beliebige Richtung zu ertheilen. Magnus beschreibt die Resultate einer großen Anzahl Versuche, die er mit

(1) Ann. ch. phys. [2] LV, 257. — (2) Jahresber. f. 1849, 7. —

(3) Pogg. Ann. XCV, 1; Phil. Mag. [4] XI, 89. 178; im Auss. Berl. Acad. Ber. 1855, 117; Arch. ph. nat. XXXI, 332.

diesem Apparate angestellt hat. Die Erscheinungen, die er beobachtete, bieten nämlich mannichfaltige Abwechslungen, je nach der Gröfse des Winkels, in welchem die Strahlen zusammentreffen, je nachdem die Achsen der Strahlen sich schneiden oder an einander vorübergehen, je nachdem die Oeffnungen gleiche oder verschiedene Durchmesser haben, und endlich je nach der Geschwindigkeit des Ausflusses. Um ungleiche Geschwindigkeiten zu erhalten, wurde in der einen Caoutchouc-röhre eine Verengung angebracht. Ein näheres Eingehen auf die Formen der beobachteten Erscheinungen ist ohne die Beihülfe der begleitenden Zeichnungen unausführbar. Im Allgemeinen konnten sie als Folgen des zusammengesetzten Einflusses, welchen bei gegebener Geschwindigkeit die gleichzeitige Einwirkung des Stosses und der Molecularthätigkeit auf bewegte Wassermassen ausüben, befriedigend erklärt werden.

Die eigenthümlichen, schon von Michelotti beschriebenen Formen, welche die aus Oeffnungen von verschiedener Gestalt austretenden Strahlen zeigen, hat Magnus auf die Wirkung von zwei oder mehreren Strahlen, die im Winkel zusammentreffen, zurückgeführt. Er stützte sich dabei auf die bekannte Thatsache, dafs das ringsum am Rande einer Oeffnung in dünner Wand austretende Wasser stets eine mehr oder weniger grofse Neigung gegen die Achse des Strahles, also aufer der Geschwindigkeit gleichlaufend mit der Achse noch eine zweite Bewegung winkelrecht zu derselben besitzt. Bei kreisförmigen Oeffnungen, und wenn alle Hindernisse im Innern vermieden sind, ist diese Neigung an allen Puncten des Randes gleich grofs; der Strahl erleidet daher überall eine gleich starke Contraction, ist übrigens vollkommen glatt und durchsichtig, und so lange er zusammenhängend ist, bleibt sein Querschnitt kreisrund. Bei anders gestalteten Oeffnungen ist die Seitenbewegung der ausströmenden Wassertheile, winkelrecht zur Achse des Strahles, an verschiedenen Puncten des Umfanges ungleich, theils in Folge der Molecularwirkung

**Capillarität.** zwischen den Theilen der Flüssigkeit, theils, wie Magnus annimmt, wegen des ungleichen Widerstandes, den die im Innern des Strahles befindliche Masse an verschiedenen Stellen leistet. Bei einer viereckigen Ausflußöffnung z. B. zeigt sich die stärkste Bewegung gegen die Achse des Strahles an den Ecken, wo die Capillarwirkung am thätigsten ist und die flüssigen Theile bei verhältnismäßig geringer Masse der Seitenbewegung den geringsten Widerstand entgegensetzen. Den wesentlichsten Einfluß auf die sonderbaren Gestalten der Strahlen schreibt indessen Magnus der Ungleichheit des Widerstandes zu, den die von verschiedenen Punkten des Randes einer Oeffnung kommenden flüssigen Theile bei ihrer Bewegung winkelrecht gegen die Achse des Strahles erfahren. Denn als er Wasser durch ein viereckiges Rohr ausströmen liefs und dabei Sorge trug, daß die Flüssigkeit dieses Rohr ganz erfüllte und benetzte, so nahm der Strahl, unmittelbar nachdem er die Oeffnung verlassen, einen kreisförmigen Querschnitt an, der weder Anschwellungen noch sonst welche von den Erscheinungen darbot, die der aus Oeffnungen in dünner Wand hervorgehende Strahl zeigt.

Pacinotti, Gianni und Cocchi (1) haben eine Reihe von Messungen der Kraft des Stosses eines senkrechten Wasserstrahls gegen ebene Flächen ausgeführt, wobei die letzteren in verschiedenen Gröfsen, Abständen und Neigungen gegen die Oeffnungen gestellt wurden und das Wasser aus Oeffnungen von verschiedener Weite und unter verschiedenen Druckhöhen ausfloß. Wesentlich neue Resultate haben sie nicht gewonnen.

Leidenfrost'scher Versuch  
(s. g. sphäroidaler Zustand).

Tyndall (2) hat durch den folgenden sinnreichen Versuch bewiesen, daß zwischen dem Leidenfrost'schen Tropfen und seiner glühenden Unterlage sich in der That

(1) Cimento I, 265. — (2) Phil. Mag. [4] X, 858; Arch. ph. nat. XXXI, 77.

ein Zwischenraum befinden kann. Ein Theil der convexen Leidenfrost'scher Versuch (s. s. sphaeroidaler Zustand). Aufsenfläche einer umgedrehten Silberschale wurde etwas abgeplattet, so weit als erforderlich, damit ein flüssiger Tropfen darauf verweilen konnte. Nahe dahinter wurde ein dünner Platindraht lothrecht gespannt und durch einen electrischen Strom im Glühen erhalten. Als man dann einen Tropfen schwarzer Tinte, mit etwas Alkohol vermischt, auf die glühende Schale brachte, konnte bei geeigneter Stellung des Auges der glühende Draht zwischen Silberfläche und Tropfen ganz deutlich wahrgenommen werden, und man konnte sich überzeugen, daß ein Tropfen von mehr als  $\frac{1}{4}$  Zoll Durchmesser nirgends die Metallfläche berührte. Tyndall schließt hieraus, daß das Dasein eines meßbaren Abstandes zwischen Metall und Tropfen Bedingung des Auftretens der Erscheinung sei und daß der Tropfen von seinem eigenen Dampfe getragen werde. Dagegen verwirft er die von einigen Physikern zu verschiedenen Zeiten aufgestellte Hypothese einer Abstofung, ausgeübt von der Wärme auf sichtbaren Abstand.

Der beschriebene Versuch kann aber auch nicht unbedingt als Beweis gelten, daß der Tropfen von seinem Dampfe getragen wird. Denn wenn man voraussetzt, daß der von Tyndall beobachtete undurchsichtige Tropfen, durch den Dampf emporgerissen, eine oscillirende, auf und niedergehende Bewegung annahm, so konnte er sehr wohl periodisch mit seiner Unterlage in Berührung gekommen sein und gleichwohl den Durchblick auf den glühenden Draht gestatten. Die Erscheinung würde aber dann dem Wesen der Sache nach mit derjenigen kleinerer, auf glühenden Platten herumtanzender Tropfen zusammen fallen.

Die Gründe, welche, ohne der Thatsache zu widersprechen, daß der Leidenfrost'sche Tropfen durch die Gewalt der entwickelten Dämpfe häufig auf meßbaren Abstand über seine Unterlage gehoben werden könne, gleichwohl eine solche Isolirung nicht als nothwendige Bedingung der Erhaltung der Tropfenform erscheinen lassen, sind kurz

Leidenfrost'scher Versuch  
(s. g. sphäroidaler Zustand).

zusammengefasst, wie Buff (1) hervorgehoben hat, die folgenden: 1) In einem beruften silbernen Löffel nimmt das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur in ganz gleicher Weise wie bei höherer die Tropfenform an. 2) Der auf einer heißen Flüssigkeit rollende Tropfen, z. B. der auf heißem Wasser gebildete Aethertropfen, biegt die Flüssigkeit ein, ganz so wie Quecksilber durch den Druck eines Glasstabs eingebogen wird. 3) Große Tropfen nehmen eine oscillirende Bewegung an, die oft mit merkwürdiger Regelmäßigkeit stattfindet und ohne eine theilweise Berührung des Wassers mit seiner Unterlage ganz unmöglich sein würde. 4) Die größten Tropfen lassen sich nicht etwa auf solchen Platten hervorbringen, welche die Wärme am besten ausstrahlen, sondern auf denjenigen, welche die beste Leitfähigkeit besitzen. Eine reine Silberschale eignet sich daher vorzugsweise zur Anstellung des Versuchs. 5) Die Erscheinung gelingt ausschliesslich nur mit verdampfbaren Flüssigkeiten, und zwar bei um so niedrigerer Temperatur der erhitzten Unterlage, je niedriger der Siedepunct der Flüssigkeit; daher lässt sich der Versuch bei Anwendung schlecht leitender Platten, z. B. in Porcellan- und Glasgefäßen, leichter mit Aether als mit Wasser anstellen und ist mit einem fetten Oele allein unausführbar. 6) Diejenige Temperatur, welche die Wand einer Schale wenigstens annehmen und beibehalten muß, um von einer heiß eingegossenen Flüssigkeit nicht mehr benetzt zu werden, muß stets höher liegen, als der Siedepunct dieser Flüssigkeit.

Entsprechend diesen verschiedenen Erfahrungssätzen ist die Erklärung, welche schon früher (2) Buff von der Erscheinung des Leidenfrost'schen Tropfens gegeben hat, wonach derselbe auf einer durch die Hitze bewirkten Veränderung im relativen Verhältnisse der Anziehungen be-

(1) Phil. Mag. [4] X, 350; Arch. ph. nat. XXXI, 75. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 13.

ruht, welche die Gefäßwand gegen die flüssigen Theile und diese gegen einander ausüben.

A. Fick (1) hat die Resultate seiner Studien über die Endosmose. Gesetze der Diffusion flüssiger Körper mitgetheilt. Seine theoretischen Betrachtungen vorläufig übergehend, da, wie er sich selbst ausdrückt, es ihm bis jetzt nicht gelungen ist, den Streit der Theorien zu einem definitiven Abschlusse zu bringen, begnügen wir uns, aus seiner Arbeit einige interessante experimentelle Erfahrungen hervorzuheben. Es ist wahrscheinlich, jedoch auf experimentellem Wege bisher nicht mit Sicherheit entschieden, daß die Schnelligkeit, womit lösliche Salze aus concentrirten Lösungen sich in verdünnten verbreiten, dem jedesmaligen Konzentrationsunterschiede an der Gränzfläche zweier Schichten proportional ist. Fick hat hierüber folgenden Versuch angestellt. Ein cylindrischer, oben und unten offener Röhrenabschnitt wurde mit dem einen Ende in ein Gefäß eingekittet, das mit Chlornatrium ganz angefüllt war, dann der cylindrische Raum mit Wasser gefüllt und das Ganze in einen großen Behälter mit Wasser gestellt. So vorgerichtet blieb der Apparat wochenlang sich selbst überlassen, indem man nur von Zeit zu Zeit das Wasser in dem äußeren Behälter erneuerte. Da die Bodenschicht, mit ungelöstem Salz in Berührung, fortwährend absolut gesättigte Lösung enthalten, die Oberflächenschicht, an das reine Wasser gränzend, beständig die Concentration Null behalten mußte, so mußte sich schließlich ein Zustand beweglichen Gleichgewichtes herstellen, dadurch characterisirt, daß jede Schicht in ein und demselben Zeitabschnitte von der vorhergehenden eben so viel Salz empfing, als sie an die folgende abgab. Zur Bestimmung der Concentration in den aufeinander folgenden Schichten wurde ein an einem Wagebalken hängendes Glaskügelchen in die zu prüfende Schicht eingesenkt und das spec. Gew. der verdrängten Flüssigkeit aus demjenigen

(1) Pogg. Ann. XCIV, 59; Phil. Mag. [4] X, 80.

**Endosmose.** Gewichte berechnet, das in die andere Wagschale gelegt werden mußte, um das Kügelchen zu balanciren. Wenn man bedenkt, daß eine feine chemische Wage empfindlich genug ist, um Gewichtsunterschiede von nur  $\frac{1}{10}$  Milligramm sicher anzuzeigen, so muß man zugeben, daß das beschriebene Verfahren eine befriedigende Genauigkeit bieten konnte. In der That fand Fick, daß die Concentration der Schichten von unten nach oben in arithmetischem Verhältnisse abnahm. Dieß gilt jedoch nur für Schichten von gleichbleibender Querschnittsfläche. In anders gestalteten Röhren, z. B. in solchen, die sich von unten nach oben trichterförmig erweiterten, mußte, immer unter Voraussetzung, daß die Schnelligkeit der Diffusion dem Dichtigkeitsunterschiede der Schichten proportional ist, ein anderes Gesetz der Dichtigkeitsabnahme eintreten, das jedoch, da nach Eintritt des Gleichgewichtes gleichzeitig nothwendig gleich viel Salz von Schicht zu Schicht übergehen mußte, durch Rechnung bestimmt werden konnte. Wirklich liefs Fick die Diffusion des Salzes zu Wasser auch durch ein trichterförmiges Rohr vor sich gehen, und fand die Dichtigkeitsabnahme fast genau so, wie es nach der Rechnung sein mußte. Dann verglich er auch die Schnelligkeit des Ueberganges durch cylindrische Röhren von gleicher Weite aber ungleicher Höhe, indem er mit Hülfe titrirter Silberlösungen die Salzmengen bestimmte, welche während gleicher Zeiten durch diese verschiedenen Röhren zu dem reinen Wasser übergetreten waren. Das Resultat war, daß die Beträge der Diffusion sich verhielten umgekehrt wie die Röhrenlängen. Erwärmung scheint diesen Proceß zu beschleunigen, wie auch schon Graham (1) wahrgenommen hatte.

(1) Bezüglich der Arbeiten Graham's über Diffusion vergleiche man Jahresber. f. 1850, 15; 1851, 7; 1854, 8 (die am letzteren Ort erwähnten Untersuchungen über Endosmose finden sich ausführlicher auch in Chem. Soc. Qu. J. VIII, 48; Ann. ch. phys. [8] XLV, 5).

Collodiumhäute fand Fick fast undurchdringlich für Endosmose. Chlornatrium, schwefels. Natron und Chlorbaryum, während Wasser in namhafter Menge durch dieselben diffundirte. — Der zuerst von Jolly beobachtete Satz, daß beim Uebergange von reinem Wasser zu Salzwasser das endosmotische Aequivalent ganz unabhängig von der Concentration der Salzlösung sei, scheint sich durch Fick's Versuche zu bestätigen.

Hausmann hat Untersuchungen angestellt über die durch Molecularbewegungen in starren leblosen Körpern bewirkten Formveränderungen. — In einer ersten Mittheilung (1) bespricht er diese Formänderungen im Allgemeinen, wie dieselben auf einer Veränderung in der Zusammensetzung beruhen oder ohne eine solche stattfinden können, welchen Einfluß die Wärme ausübt, u. a. Er betrachtet weiter die Richtung, Gröfse und Geschwindigkeit der Molecularbewegung, und die Volumveränderungen, welche damit verbunden sein können. Specieller geht er dann auf die durch Molecularbewegungen in starren Körpern bewirkten Formänderungen ein, welche ohne chemische Veränderung erfolgen. Er unterscheidet hier die Formveränderungen, welche ohne Temperaturveränderung vor sich gehen (die allmälige Umwandlung der amorphen arsenigen Säure in krystallinische z. B.), von der durch Temperaturveränderung veranlafsten (dem Uebergang des Arragonits in Kalkspath z. B., oder des amorphen entwässerten schwefelsauren Kalks in krystallinischen Anhydrit). Besonders untersucht er die Umänderungen, welche Stabeisen, Stahl und Roheisen durch Temperaturwechsel erleiden. Die Structur des Stabeisens wird durch Erhitzung, namentlich längere Zeit andauernde, krystallinischer, während das

Atomen-  
lehre.  
Formverän-  
derungen in  
festen Kör-  
pern.

(1) Nachrichten v. d. Universität u. d. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, 1855, Nr. 11, S. 148; Instit. 1855, 409.



Formveränderungen in festen Körpern.

spec. Gewicht bemerklich abnimmt. Bei dem Stahl wird durch das Ablöschen im glühenden Zustande das Krystallinischsein des Gefüges vermindert, während zugleich das spec. Gewicht kleiner wird. Das Roheisen, sowohl das weifs erblasene als das graue, nimmt bei rascherem Erkalten ein geringeres spec. Gewicht an und verhält sich darin dem Stahl ähnlich. — In einer zweiten Mittheilung (1) bespricht Hausmann diejenigen Formveränderungen in starren leblosen Körpern, welche im Gefolge von chemischen Umänderungen derselben sich zeigen. Wir können auch für diesen Abschnitt der Untersuchung, in welchem, wie in dem ersten, eine grofse Zahl von Thatsachen in übersichtlichster Weise zusammengestellt sind, nur kurz angeben, von welchen Gesichtspunkten Hausmann's Betrachtung zur Eintheilung des thatsächlich Bekannten ausgeht. Er untersucht zuerst, welche Formveränderungen im Gefolge einer Aufnahme von Bestandtheilen stattfinden, namentlich durch Aufnahme von Sauerstoff (Bildung von Magneteisen aus Stab- und Roheisen, von Rothkupfererz aus Kupfer), von Wasser (Bildung von Eisenoxydhydrat, von Gyps aus wasserfreiem schwefels. Kalk), von Kohlensäure (Bildung von Bleiweifs, von Kupferlasur und Kupfergrün), ferner bei den verschiedenen Arten der Cämentation. Dann geht er über zu den Formveränderungen im Gefolge einer Ausscheidung von Bestandtheilen, und betrachtet hier die mit einem Verlust an Wasser verbundenen Formveränderungen, ferner die bei dem Entkohlen des Roheisens, bei der Verkohlung organischer Substanzen u. a. eintretenden. Ein letzter Abschnitt behandelt die Formänderungen im Gefolge eines Austausches von Bestandtheilen; z. B. die Umwandlung von Schwefelmetallen in Oxyde, Oxyhydrate u. a., des kohlens. Eisenoxyduls in Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat, und die Umwandlungen

(1) Nachrichten v. d. Universität u. d. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, 1855, Nr. 17, S. 229; Instit. 1856, 103.

in Form und Zusammensetzung, welche zuweilen an fossilen Zähnen wahrgenommen werden.

Ueber die Nachbildung krystallisirter Mineralien und die Darstellung schwerlöslicher und unlöslicher Substanzen im krystallinischen Zustande hat Kuhlmann (1) Mittheilungen gemacht. Er läßt die Auflösungen der verschiedenen Substanzen, welche durch ihre Einwirkung auf einander die darzustellende Verbindung geben sollen, über einander geschichtet sein und sich durch Diffusion langsam mischen, oder er trennt sie mittelst poröser Scheidewände, um die Einwirkung zu verlangsamen. Diese Versuche kommen mit denen von Drevermann und Vohl überein, über welche wir früher berichteten (2), und sie bieten in ihren Resultaten Nichts Neues, was hier ausführlicher zu besprechen wäre.

Krystallbildung.

H. Kopp (3) hat Mittheilungen gemacht über die Bildung von Krystallen mit Kernen, namentlich von solchen, wo eine äußere Hülle als Fortsetzung eines inneren Kerns von diesem so leicht entfernbar ist, daß es den Anschein hat, als ob beide gar nicht zusammengewachsen wären und als ob die Krystallisationskraft durch die dünne Schichte fremdartiger Substanz, die sich in solchen Fällen in der Regel zwischen Kern und Hülle findet, hindurch gewirkt habe. Es gelang ihm, solche Krystalle mit Kernen künstlich darzustellen, indem er mit gefärbtem Collodion überzogene Alaunkrystalle in einer Alaunlösung weiter wachsen ließ. Er erkannte, daß dann die fremdartige Schichte den eingeschlossenen Krystall nicht vollständig deckt, und daß, wenn auch nur an wenigen Punkten ein unmittelbares Anwachsen einiger Kryställchen an den inneren Kern stattfindet, sich von diesen aus eine vollständige Hülle um den Kern entwickelt, was defswegen möglich ist, weil jene Kryställchen sämmtlich durch den Kern in parallele Stel-

(1) Compt. rend. XLI, 1029; Instit. 1855, 439. — (2) Jahresber. f. 1853, 7 f. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 118; im Auss. Cimento I, 466.

Krystalldi-  
bildung.

lung orientirt sind. Die Zahl der Berührungspunkte zwischen Kern und Hülle, welche zur Ausbildung der letzteren nothwendig sind, kann eine so kleine sein, daß dadurch bei der Trennung der Hülle von dem Kern kein bemerkbares Hinderniß hervorgebracht wird. — Kopp fügt noch Einiges hinzu über die Bildung von Krystallen mit durchaus (ohne zwischenliegende fremdartige Schichte) damit zusammengewachsenen Einschlüssen; wir heben in dieser Beziehung nur hervor, daß nach seinen Beobachtungen zusammengewachsene isomorphe Substanzen, z. B. gewöhnlicher Alaun als Hülle um einen Krystall von Chromalaun als Kern, nur mit sehr geringer Cohäsion vereinigt sind. — Er hat ferner Versuche angestellt zur Prüfung der Ansicht (1), ein Krystall könne durch sein Bestreben zu wachsen mechanischen Effect ausüben; er fand, dieser Ansicht entgegen, daß ein Krystall (von Alaun z. B.) nie nach unten, wo er mit der Unterlage in Berührung ist, wächst, d. h. daß Nichts von einer Kraft bemerklich ist, welche den Krystall so nach allen Seiten wachsen zu lassen strebe, daß dadurch der seinem geringen Gewicht in der Flüssigkeit entsprechende Druck überwunden würde.

R. T. Forster (2) theilt in einer Abhandlung über die Molecular-Constitution der Krystalle seine Ansichten darüber mit, wie dieselben durch Aneinanderlagerung sphärischer oder sphäroidischer Molecule gebildet zu betrachten seien.

Krystallogra-  
phie.

Frankenheim (3) hat Betrachtungen über die Ausbildung der Krystalle veröffentlicht, namentlich darüber, welche Regelmäßigkeiten sich bezüglich der Lage der an Krystallen am häufigsten und vorzugsweise ausgebildet vorkommenden Flächen zeigen. Zur Bezeichnung einer Fläche bedient er sich der Methode der Normalen, deren

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 10. — (2) Phil. Mag. [4] X, 108. 310. Bemerkungen von Dana Phil. Mag. [4] X, 329. — (3) Pogg. Ann. XCV, 347.

Coordinationen nach drei senkrecht oder schief geneigten Krystallographia. Axen bestimmt werden. Für eine Fläche, die nach der Weifs'schen Methode das Zeichen  $\alpha a : \beta b : \gamma c$  hat, erhält die Normale das Zeichen  $p q r$ , wenn  $p = \frac{1}{\alpha}$ ,  $q = \frac{1}{\beta}$  und  $r = \frac{1}{\gamma}$ , oder  $p \bar{q} \bar{r}$ , wenn die Coefficienten von  $q$  und  $r$  negativ sind; er bezeichnet, wo eine Verwechslung nicht zu befürchten ist, durch  $p q r$  sowohl die Normale als die Fläche. — Er findet nun für alle triklinometrische, fast alle rhomboëdrische, die Mehrzahl der monoklinometrischen und viele Krystalle der andern Systeme, dass es immer möglich ist, drei Richtungen zu finden, welche verstaten, allen wichtigen Flächen die Zeichen

$$\begin{array}{cccccc} 100 & 010 & 001 & 011 & 0\bar{1}\bar{1} & 10\bar{1} \text{ u. s. f.} \\ 012 & 0\bar{1}\bar{2} & 021 & 210 & \text{u. s. f.} \\ 11\bar{1} & 111 & \dots & 211 & \bar{2}11 & \text{u. s. f.} \end{array}$$

zu geben, deren Coefficienten also 0 und 1, seltener 2, und noch seltener 3 sind. Den Richtungen 100 010 001 entspricht fast ohne Ausnahme die leichteste Spaltbarkeit. Für einige Krystallarten (namentlich quadratische und reguläre) haben zwar auch die vorherrschenden Flächen die Coefficienten 0 und 1, aber die zunächst am häufigsten vorkommende Zahl ist nicht 2 sondern 3. — Bezüglich der näheren Ausführung dieser Betrachtungen und einiger damit zusammenhängenden müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen.

Ebenso müssen wir bezüglich folgender Mittheilungen auf die Abhandlungen selbst verweisen: Weifs (1), krystallographische Bemerkungen, die sich auf das rhomboëdrische Krystallsystem beziehen; Naumann (2), über die Tetartoëdrie im regulären Systeme (er betrachtet die an denselben Krystallen, des chlorsauren Natrons (3) z. B., vor-

(1) Berl. Acad. Ber. 1855, 7 u. 90. — (2) Pogg. Ann. XCV, 465. —

(3) Jahresber. f. 1853, 332; f. 1854, 167.

**Krystallogra-** phie. kommenden Tetraëder und Pentagonal-dodekaëder nicht als hemiëdrische, sondern als tetartoëdrische Formen, und hält aufrecht, daß geneigtflächige und parallelfächige Hemiëdrien nicht in Combination treten können); Naumann (1), über die rhombotype Hemiëdrie des quadratischen Systems (wo von je zwei an den Seitenkanten der Pyramide  $mPn$  liegenden Flächenpaaren abwechselnd das rechte und das linke wächst, so daß 8 Flächen, je 4 an den Endpunkten einer und derselben Nebenaxe liegend, die neue hemiëdrische Form, eine rhombische Pyramide, bilden). — Scacchi (2) hat über das Vorkommen hemiëdrischer Formen an mehreren Krystallen eine auszugsweise Mittheilung gemacht. Wir werden nach dem Erscheinen der ausführlicheren Abhandlung über die von ihm erhaltenen Resultate berichten.

Eine graphische Methode annähernder Winkelmessungen, besonders an kleineren Krystallen, beschrieb Haidinger (3); G. Sandberger (4) ein Verfahren, Krystallwinkel mittelst des geognostischen Compasses annähernd zu messen.

Abhängigkeit  
des spec. Ge-  
wichts vom  
krystallini-  
schen oder  
amorphen  
Zustand.

Es war schon früher bekannt, daß viele Körper in dem krystallinischen Zustand ein größeres spec. Gewicht besitzen, als in dem amorphen; Ch. Sainte-Claire Deville (5) hat in dieser Beziehung neue Versuche angestellt und für verschiedene Substanzen ermittelt, ob sie durch Schmelzen und rasches Erkalten ein anderes spec. Gewicht annehmen (die Zahlen für das spec. Gew. beziehen sich auf das des Wassers von 4° als Einheit). Für krystallisirten Quarz fand er das spec. Gew. 2,642 bis 2,668, im Mittel 2,656; für das durch Schmelzen vor dem Gasgebläse daraus erhaltene Glas das spec. Gew. 2,209 bis 2,228, im Mittel 2,220. Das krystallisirte und das rasch erkaltete

(1) Pogg. Ann. XCVI, 580. — (2) Cimento I, 169. — (3) Wien. Acad. Ber. XIV, 8; XVII, 187. — (4) Pogg. Ann. XCIV, 462. — (5) Compt. rend. XL, 769; Instit. 1855, 114; Arch. ph. nat. XXVIII, 324; Pogg. Ann. XCVI, 618; J. pr. Chem. LXV, 345; Phil. Mag. [4] XI, 144.

Wismuth gaben die spec. Gewichte 9,935 und 9,677; das sehr langsam erkaltete und das in Wasser gegossene Zinn die spec. Gewichte 7,373 und 7,239; das sehr langsam erkaltete und krystallinische Blei das spec. Gew. 11,254, das in Wasser gegossene das etwas grössere spec. Gew. 11,363. Krystallisirtes Steinsalz ergab das spec. Gew. 2,195, und nach dem Schmelzen und raschen Erkalten, wo es indeß wieder eine vollkommen krystallinische Structur zeigte, das spec. Gew. 2,204. Farblose Krystalle von Corund ergaben das spec. Gew. 4,022, die durch Schmelzen vor dem Gasgebläse daraus erhaltene Masse fast dasselbe spec. Gew., nämlich 3,992. Diese Versuche bestätigen, daß einzelne krystallinische Substanzen durch rasches Abkühlen nach dem Schmelzen in den amorphen Zustand übergeführt werden, während andere unter denselben Umständen wieder den krystallinischen Zustand annehmen.

Abhängigkeit  
des spec. Ge-  
wichte vom  
krystallini-  
schen oder  
amorphen  
Zustand.

Die Kenntniss der Krystallform künstlich dargestellter Substanzen hat eine wichtige Bereicherung durch Rammelsberg's krystallographische Chemie (1) erhalten, ein Werk, in welchem neben einer umfassenden Zusammenstellung des bisher über die Krystallform chemischer Präparate Bekannten zahlreiche neue Untersuchungen von Rammelsberg, sowohl die Krystallgestalt als die Zusammensetzung betreffende, niedergelegt sind. Die specielleren Ergebnisse der Versuche, welche Rammelsberg zur Feststellung der Zusammensetzung vieler Verbindungen ausgeführt hat, sind von ihm besonders (2) veröffentlicht worden; wir werden in dem chemischen Theile dieses Berichtes bei den einzelnen Substanzen auf die von ihm erhaltenen Resultate zurückkommen. — Wie der krystallographischen Untersuchung chemischer Präparate mehr und mehr Auf-

Beziehungen  
zwischen  
Zusammen-  
setzung und  
Krystallform.

(1) Handbuch der krystallographischen Chemie; Berlin, 1855. —

(2) Pogg. Ann. XCIV, 507; im Ausz. J. pr. Chem. LXV, 181; Pharm. Centr. 1855, 344.

Beziehungen  
zwischen  
Zusammen-  
setzung und  
Krystallform.

merksamkeit zugewendet wird, bezeugt ferner — auſser der Arbeit von Schabus (1), deren Resultate bereits in den vorhergehenden Jahresbericht aufgenommen wurden — eine umfassende Mittheilung von Marignac (2), deren Ergebnisse in dem chemischen Theile dieses Jahresberichts sich angeführt finden.

Kenngott (3) hat über den Isomorphismus der Alaune, welche schwefels. Ammoniak oder an der Stelle des Ammoniaks eine ihm homologe Base enthalten (4), Betrachtungen mitgetheilt, die indessen Nichts Neues bieten. Derselbe (5) hat den Isomorphismus des Zinkoxyds und des Schwefelcadmiums besprochen, und daran allgemeinere Betrachtungen über die (meist reguläre, manchmal hexagonale) Krystallform der Verbindungen geknüpft, welche aus gleichen Aequivalenten Metall und Sauerstoff, Schwefel, Selen oder einem salzbildenden Elemente bestehen.

Nicklès (6) kommt auf die Frage zurück (7), ob homologe Verbindungen im Allgemeinen als isomorph zu betrachten seien, und er spricht sich bejahend aus, indem er zugleich dem Begriff des Isomorphismus die weitere Bedeutung beilegt, daß die Krystallgestalten der verglichenen Substanzen nicht demselben Systeme anzugehören brauchen, sondern daß es genüge, wenn sie überhaupt nur ähnliche Formen, auch verschiedenen Systemen angehörige, seien (8). Eine Bestätigung seiner Ansichten findet er namentlich darin, daß das Aethylammonium-Platinchlorid in Rhombo-

(1) Bestimmung der Krystallgestalten in chemischen Laboratorien erzeugter Producte; Wien 1855. — (2) Recherches sur les formes cristallines de quelques composés chimiques; Genève 1855. Anzeige einiger Resultate Compt. rend. XLII, 288; Arch. ph. nat. XXXI, 170; Chem. Centr. 1856, 178. — (3) J. pr. Chem. LXIV, 492. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1854, 16 u. 474. — (5) Wien. Acad. Ber. XVI, 172. — (6) Compt. rend. XL, 980; Instit. 1855, 122; J. pharm. [8] XXVII, 403. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1854, 16 ff. — (8) Diese Ansicht war von Laurent (Jahresber. f. 1849, 17) aufgestellt und von Nicklès schon früher (Jahresber. f. 1849, 18 ff.) vertheidigt worden.

edern krystallisirt (vgl. den Bericht über organische Basen), deren Winkel von  $90^\circ$ , also denen eines Würfels, nur sehr wenig abweichen, und dafs es somit allerdings als mit dem regulär krystallisirenden Ammonium-Platinchlorid isomorph zu betrachten sei.

F. H. Schröder (1) hat Untersuchungen angestellt über die Abhängigkeit zwischen der chemischen Zusammensetzung, dem spec. Gewicht und der Krystallform bei den rhomboëdrischen kohlen. Salzen. Er geht von einer Anzahl natürlich vorkommender rhomboëdrischer Spathen aus, meistens Mischungen isomorpher Salze, und sucht aus dem, was über die Eigenschaften derselben angegeben ist, Schlüsse zu ziehen auf die spec. Volume der diese Mischungen zusammensetzenden einfachen kohlen. Salze, und aus den spec. Volumen jener Mischungen und der Form ihrer Hauptrhomboëder darauf, in welcher Stellung das einen rhomboëdrischen Raum in Anspruch nehmende Atom eines kohlen. Salzes wohl in den Raum eines solchen Atoms eines andern kohlen. Salzes eintrete. Es ist nicht gut thunlich, in kürzerem Auszug die Betrachtungen Schröder's wiederzugeben, die ausserdem nicht zu sicheren einfacheren Resultaten geführt haben.

Beziehungen  
zwischen  
Zusammen-  
setzung,  
spec. Gewicht  
und  
Krystallform.

Kremers (2) hat, im Anschluß an seine Untersuchungen über das Verhältniß der Constitution der Salze zu der Löslichkeit derselben, Betrachtungen über das relative Gewicht, das Volum und die Löslichkeit der Salzatome mitgetheilt. Durch Vergleichung der spec. Volume findet er, dafs in einer Gruppe ähnlicher Körper mit dem wachsenden Aequivalentgewicht auch das spec. Volum zunehme; wenn ein Alkalimetall, ein Metall einer alkalischen Erde oder ein schweres Metall sich mit einem negativeren Atome oder Atomcomplexen verbinde, so sei die Gesamtcontract-

(1) Jahresbericht des Gymnasiums Andreanum, Hildesheim 1855; Pogg.-Ann. XCV, 441. 562. — (2) Pogg. Ann. XCIV, 87.



Bestiehungen zwischen Zusammensetzung, spec. Gewicht und Krystallform. tion, welche beide zusammentretende Theile erleiden, im ersten Falle gröfser als im zweiten, im zweiten gröfser als im dritten. Bezüglich der Einzelheiten und des Zusammenhangs, welchen Kremers zwischen dem spec. Volum und der Löslichkeit vermuthet, müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

T. S. Hunt (1) hat, um einfachere Beziehungen zwischen den spec. Volumen von Körpern mit gleicher Krystallform zu erhalten, die Ansichten weiter entwickelt, welche wir schon in einem früheren Berichte (2) besprachen, nämlich die Formeln solcher Körper so anzunehmen, dafs ihre spec. Volume genau gleich werden. Wenn man dem Alaun die Formel  $\text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{SO}_3 + \text{KO}, \text{SO}_3 + 24 \text{HO}$  gebe, sei dem Chlornatrium die Formel  $\text{Na}_{10}\text{Cl}_{10}$  und dem Chlorkalium die Formel  $\text{K}_4\text{Cl}_4$  beizulegen, sofern die durch diese Formeln ausgedrückten Mengen dieser in demselben System krystallisirenden Verbindungen denselben Raum erfüllen. Die Formel des Zinkspaths sei  $40 (\text{ZnO}, \text{CO}_2)$  und die des Kalkspaths  $30 (\text{CaO}, \text{CO}_2)$ , aus denselben Gründen. Es ist wohl unnöthig, länger bei diesen Betrachtungen zu verweilen, und auch auf das, was Hunt über das spec. Volum flüssiger Verbindungen mittheilt, ist hier nicht näher einzugehen, da er den seit längerer Zeit erkannten Umstand, bei welchen Temperaturen die spec. Volume von Flüssigkeiten vergleichbar sind, nicht berücksichtigt hat.

Bestiehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gewicht bei Flüssigkeiten. H. Kopp (3) hat, im Anschlufs an seine im vorhergehenden Jahresbericht (4) besprochenen Untersuchungen, und mit Benutzung der von ihm neuerdings bezüglich des spec. Gewichts, der Ausdehnung durch die Wärme und des Siedepuncts mehrerer Flüssigkeiten erhaltenen Resultate (5), weitere Mittheilungen über die Regelmäfsigkeiten

(1) Compt. rend. XLI, 77; Instit. 1855, 246. — (2) Jahresber. f. 1853, 10. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 153. 803; Anzeige der Resultate: Ann. Ch. Pharm. XCV, 121; Pharm. Centr. 1855, 769; Compt. rend. XLI, 186; Sill. Am. J. [2] XX, 407. — (4) Jahresber. f. 1854, 21. — (5) Vgl. diesen Jahresbericht S. 38 ff.



# Specifics

Substanz	Formel	Atom-Gew.	Sp. Vol. bei d. Siedep.	
			berechnet	beobachtet
I Benzol . . . . .	$C_6H_6$	78	77,6	76,0-76,1 bei 36°
Cymol . . . . .	$C_{10}H_{14}$	134	143,6	140,1-140,5 " 120
Naphtalin . . . . .	$C_{10}H_8$	128	77,6	75,7 " 41
Aldehyd . . . . .	$C_6H_5O$	44	121,6	120,5-121,5 " 91
Valeraldehyd . . . . .	$C_{10}H_{18}O$	86	100,2	100,6-100,7 " 114
Bittermandelöl . . . . .	$C_{10}H_{18}O_2$	106	42,6	48,9 " -8
Cuminol . . . . .	$C_{11}H_{16}O$	148	149,4	148,8-149,5 " 160
Butyl . . . . .	$C_{11}H_{24}$	114		62,2-62,4 " 47
Aceton . . . . .	$C_3H_6O$	58	78,6	79,9 " 37
Wasser . . . . .	$H_2O$	18	113,2	115,4 " 123
Holzgeist . . . . .	$C_2H_5O$	32	89,6	85,8-86,4 " 85
Weingeist . . . . .	$C_2H_5O$	46	106,9	105,4-107,2 " 115
Amylalkohol . . . . .	$C_5H_{11}O$	88	124,2	120,7-121,4 " 137
Phenol . . . . .	$C_6H_5O$	94	141,5	143,0 " 154
Benzylalkohol . . . . .	$C_7H_9O$	108	133,6	129,5-133,7 " 123
Ameisensäure . . . . .	$C_2H_4O$	46	67,6	64,5 " 30,5
Essigsäure . . . . .	$C_2H_4O_2$	60	84,9	84,8-85,7 " 62
Propionsäure . . . . .	$C_3H_6O_2$	74	102,2	104,3-107,0 " 78
Buttersäure . . . . .	$C_4H_8O_2$	88	72,3	71,2-74,5 " 11
Valeriansäure . . . . .	$C_5H_{10}O_2$	102	89,6	86,9-89,9 " 64
Benzoësäure . . . . .	$C_7H_6O_2$	122	106,9	105,6-109,7 " 75
Aether . . . . .	$C_2H_5O$	74	138,3	135,4-137,0 " 102
Wasserfr. Essigsäure . . . . .	$C_2H_4O_2$	102	108,1	108,4-108,9 " 96
Ameisens. Methyl . . . . .	$C_2H_4O$	60	73,5	74,4-75,2 " 56
Essigs. Methyl . . . . .	$C_2H_4O_2$	74	139,5	134,2-137,8 " 198
II Ameisens. Aethyl . . . . .	$C_2H_4O$	74		
Essigs. Aethyl . . . . .	$C_2H_4O_2$	88	27,8	27,0-28,7 " 63
Butters. Methyl . . . . .	$C_3H_6O_2$	102	55,3	58,2 " 13
Propions. Aethyl . . . . .	$C_3H_6O_2$	102	77,3	78,4 " 41
Valerians. Methyl . . . . .	$C_4H_8O_2$	116	143,8	149,2 " 119
Butters. Aethyl . . . . .	$C_4H_8O_2$	116	99,6	97,5-99,9 " 130
Essigs. Butyl . . . . .	$C_4H_8O_2$	116	65,0	65,4-68,3 " 43
Ameisens. Amyl . . . . .	$C_5H_{10}O_2$	116	87,0	85,9-86,4 " 71
Valerians. Aethyl . . . . .	$C_5H_{10}O_2$	130	153,0	152,5-158,8 " 147
Essigs. Amyl . . . . .	$C_5H_{10}O_2$	130		45,7 " 140
Valerians. Amyl . . . . .	$C_5H_{10}O_2$	172		93,9 " 78
Benzoës. Methyl . . . . .	$C_7H_6O_2$	136		108,6 " 175
Benzoës. Aethyl . . . . .	$C_7H_6O_2$	150		91,6 " 59
Benzoës. Amyl . . . . .	$C_7H_6O_2$	192		108,2 " 153
Zimmts. Aethyl . . . . .	$C_9H_8O_2$	176		94,8 " 133
III Saures salicyls. Methyl . . . . .	$C_7H_6O_3$	152		100,7 " 223
Kohlens. Aethyl . . . . .	$C_6H_6O_3$	118		116,8 " 275
Oxals. Methyl . . . . .	$C_2H_2O_4$	118		65,7 " 115
Oxals. Aethyl . . . . .	$C_2H_2O_4$	146		63,0 " 136
Bernsteins. Aethyl . . . . .	$C_4H_4O_4$	174		

gemacht, welche hinsichtlich der specifischen Volume flüssiger Verbindungen stattfinden. Wie er schon früher zeigte, sind die spec. Volume der Flüssigkeiten für Temperaturen von gleicher Spannkraft der Dämpfe, z. B. für die Siedepuncte, vergleichbar; er hat — für die nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Verbindungen seine eigenen, für die Schwefel, Chlor, Brom und Jod enthaltenden Verbindungen die von ihm und von Pierre bezüglich der Ausdehnung erhaltenen Resultate zu Grunde legend — aus den verschiedenen zuverlässiger erscheinenden Beobachtungen des spec. Gewichts für viele Verbindungen abgeleitet, welches ihre spec. Volume bei den Siedepuncten sind, d. h. welche relative Räume die durch ihre Atomgewichte ausgedrückten Mengen im flüssigen Zustand bei den Siedepuncten erfüllen. Die anliegende Tabelle A enthält die auf diese Art aus den Beobachtungen sich für die Siedepuncte ergebenden spec. Volume als *beobachtete*, im Vergleich mit den aus den unten anzugebenden Annahmen für die spec. Volume der Elemente sich ableitenden als *berechneten*.

Beziehungen  
zwischen  
Zusammen-  
setzung und  
spec. Gewicht  
bei Flüssig-  
keiten.

Kopp findet bei einer grossen Zahl von Vergleichungen ähnlicher flüssiger Verbindungen bestätigt, daß die Differenzen der spec. Volume den Differenzen der chemischen Formeln proportionirt sind, und daß namentlich die spec. Volume je zweier in ihren Formeln um  $x \cdot C_2H_2$  verschiedenen Flüssigkeiten nahezu um  $x \cdot 22$  verschieden sind. — Er findet bestätigt, daß isomere Flüssigkeiten gleich grosse spec. Volume haben, macht aber darauf aufmerksam, daß diese Regelmässigkeit, wie auch die folgenden, nur für Verbindungen, welche demselben chemischen Typus angehören, bewiesen ist, und sich nach dem unten weiter Mitgetheilten auch nur für solche Verbindungen erwarten läßt. — Er bringt eine grössere Zahl von Beweisen dafür bei, daß sich äquivalente Gewichtsmengen Sauerstoff und Wasserstoff ersetzen können, ohne daß das spec. Volum der Verbindung dadurch erheblich geändert wird. Aber

Beziehungen  
zwischen  
Zusammen-  
setzung und  
spec. Gewicht  
bei Flüssig-  
keiten.

während sich früher bei einer verhältnißmäßig kleinen Zahl von Vergleichungspuncten herauszustellen schien, die Raumerfüllung bleibe hierbei ganz unverändert, glaubt er jetzt aus der Vergleichung einer größeren Zahl von Flüssigkeiten schließen zu müssen, das Eintreten von Sauerstoff an die Stelle von Wasserstoff bringe allerdings eine, wenn auch nur kleine, Vergrößerung in der Raumerfüllung hervor. — Die Betrachtung der spec. Volume ähnlicher Verbindungen, deren eine im Vergleich zu der anderen eben so viele Aeq. Kohlenstoff mehr enthält, als Aeq. Wasserstoff weniger, zeigt endlich, daß hierbei Gleichheit der Raumerfüllung besteht, d. h. daß Kohlenstoff den Wasserstoff in, demselben Typus angehörigen, flüssigen Verbindungen ohne Aenderung des Volums vertreten kann. Dieses ist z. B. der Fall bei benzoës. Methyl  $C_{16}H_8O_4$  und valerians. Methyl  $C_{12}H_{12}O_4$ , und den entsprechenden benzoës. und valerians. Verbindungen im Allgemeinen; bei Benzylalkohol  $C_{14}H_{10}O_2$  und Amylalkohol  $C_{10}H_{12}O_2$ , bei Phenol  $C_{12}H_6O_2$  und Aether  $C_8H_{10}O_2$ , bei Cymol  $C_{10}H_{14}$  und Butyl  $C_{16}H_{18}$  u. a.

Es zeigte sich das schon früher (1) gefundene Resultat bestätigt, daß eine ganz allgemeine Ableitung des spec. Volums einer flüssigen Verbindung nur aus der empirischen Formel nicht möglich ist, wenn man nicht die aus den Beobachtungen folgenden spec. Volume in einer unzulässigen Weise als ungenau betrachten will. Kopp macht darauf aufmerksam, daß bei dem hierdurch als nothwendig erscheinenden Zurückgehen auf Hypothesen bezüglich der rationellen Constitution der chemischen Verbindungen nur Resultate erhalten werden können, welche ganz die Unsicherheit der gewählten Grundlage theilen, und daß die im Folgenden angegebenen Ansichten auf weiter Nichts Anspruch machen können, als möglichst einfache und den Beobachtungsergebnissen befriedigend entsprechende allge-

(1) Jahresber. f. 1864, 23 f.

meinere Ausdrücke für die spec. Volume flüssiger Verbindungen zu sein. Er findet es hierfür noch als zweckentsprechend, Gerhardt's Ansichten (1) über die rationelle Constitution der chemischen Verbindungen zu Grunde zu legen und bezüglich der spec. Volume, welche den einzelnen Elementen beizulegen sind, den schon früher (2) eingeschlagenen Weg beizubehalten; aber die Zahlenwerthe für diese spec. Volume bestimmt er, gestützt auf die oben angegebenen Resultate bezüglich der Raumerfüllung bei Vertretung des Wasserstoffs durch Sauerstoff und des Wasserstoffs durch Kohlenstoff, für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff jetzt etwas anders als früher.

Beziehungen  
zwischen  
Zusammen-  
setzung und  
spec. Gewicht  
bei Flüssig-  
keiten.

Hinsichtlich der Verbindungen, welche nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, ergab sich Folgendes. Die spec. Volume der Verbindungen, welche sich von Wasserstoff  $\frac{H}{H}$  als Typus ableiten (solche sind unter I in der Tabelle zusammengestellt), berechnen sich in großer Uebereinstimmung mit den aus den Beobachtungen folgenden Werthen, wenn man das spec. Volum von C = 5,5, das von H gleichfalls = 5,5 und das von O = 6,1 setzt. — Die spec. Volume der flüssigen Verbindungen, welche sich von Wasser  $\frac{H}{H}O_2$  als Typus ableiten, ergeben sich befriedigend, wenn man für den Wasserstoff oder die an seiner Stelle in Radicalen befindlichen Elemente die eben gemachten Annahmen beibehält, für den Sauerstoff an der Stelle, wo er im Wasser steht, aber das spec. Volum von O = 3,9 setzt. Es wird hier also angenommen, 2 Aeq. Sauerstoff in einem Radical haben das spec. Volum  $2 \cdot 6,1 = 12,2$ ; 2 Aeq. Sauerstoff außerhalb des Radicals, an der Stelle wo sie im Wasser stehen, das specifische Volum  $2 \cdot 3,9 = 7,8$ . (Von  $\frac{H}{H}O_2$  als Typus sich ableitende und 2 Aeq.

(1) Jahresber. f. 1852, 431 f. — (2) Jahresber. f. 1854, 24 f.

Beziehungen  
zwischen  
Zusammen-  
setzung und  
spec. Gewicht  
bei Flüssig-  
keiten.

Sauerstoff ausserhalb eines Radicals enthaltende Verbindungen sind unter II in der Tabelle zusammengestellt.) — Für die Verbindungen, welche sich auf mehrere Aeq. Wasser als Typus beziehen, z. B. die Verbindungen mehrbasischer Säuren, gelten ganz dieselben Annahmen. (Die unter III zusammengestellten Verbindungen enthalten, von 2 Aeq. Wasser als Typus sich ableitend, 4 Aeq. Sauerstoff ausserhalb eines Radicals.)

Der Schwefel tritt in seinen Verbindungen in verschiedener Weise auf, bald (1) den Sauerstoff in dem Typus  $\frac{H}{H}O_2$  ersetzend (wie im Mercaptan, Schwefeläthyl u. a.), bald (2) den Kohlenstoff innerhalb eines Radicals ersetzend (wie in der schwefligen Säure im Vergleich zu der Kohlensäure), bald (3) den Sauerstoff innerhalb eines Radicals ersetzend (so ein Theil des Schwefels im Schwefelkohlenstoff, wenn dieser mit der Kohlensäure verglichen wird). In dem ersten und in dem zweiten Fall ergibt sich das spec. Volum der dahin gehörigen Schwefelverbindungen (und zwar gehören unter diese beiden Fälle alle in der Tabelle genannten Schwefelverbindungen, mit Ausnahme des Schwefelkohlenstoffs) befriedigend übereinstimmend mit den Beobachtungen, wenn man das spec. Volum von S = 11,3 setzt und für die anderen Elemente die oben angegebenen Annahmen ungeändert fortbestehen läßt; für den dritten Fall scheint das spec. Volum von S gröfser (= 14,3) zu sein.

Die spec. Volume der Chlorverbindungen ergeben sich mit den aus den Beobachtungen folgenden gut übereinstimmend, wenn man zu den oben gemachten Annahmen von C = 5,5, von H = 5,5 und von O = 6,1 (alle in der Tabelle aufgezählten Chlorverbindungen enthalten nämlich, wenn sauerstoffhaltig, den Sauerstoff innerhalb eines Radicals) noch die Annahme des spec. Volums von Cl = 22,8 treten läßt. Für die Brom- und die Jodverbindungen berechnen sich die spec. Volume in befriedigender Uebereinstimmung mit den beobachteten, wenn man das spec.

Volum von Br = 27,8 und das von J = 37,5 setzt. Das Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gewicht bei Flüssigkeiten. dem Brom in seinen Verbindungen bei den Siedepuncten derselben beizulegende spec. Volum ist dasselbe, welches ihm im isolirten Zustand bei seinem Siedepunct zukommt.

Bezüglich der spec. Volume der unorganischen Chlor- und Bromverbindungen hebt Kopp hervor, daß  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$  u.  $\text{AsCl}_3$  nahezu gleiches spec. Volum haben, und daß dasselbe bei  $\text{PBr}_3$  u.  $\text{SiBr}_4$  und bei  $\text{SnCl}_4$  u.  $\text{TiCl}_4$  statthat, wonach man schliessen könne, daß Phosphor, Silicium und Arsen in ihren flüssigen Verbindungen bei den Siedepuncten derselben gleiches spec. Volum haben, und daß auch dem Zinn und dem Titan dasselbe spec. Volum zuzuschreiben sei. Er zeigt weiter, daß auch bei entsprechenden unorganischen Brom- und Chlorverbindungen dem Gehalt an x Br in einer Verbindung an der Stelle von x Cl in einer anderen ein Größersein des spec. Volums der ersteren um x . 5 entspricht, wie dieses auch bei organischen Verbindungen der Fall ist (nach den spec. Volumen, welche die Beobachtungen für Verbindungen der letzteren Art ergeben hatten, war das spec. Volum von Br = 27,8, das von Cl = 22,8 angenommen worden;  $27,8 - 22,8 = 5$ ).

Kopp bespricht ausführlicher, daß diese Annahmen für die spec. Volume der einzelnen Elemente und die darauf gegründeten allgemeineren Ausdrücke für die spec. Volume der flüssigen Verbindungen noch unsicher sind, und diese Ausdrücke gewissermaßen nur brauchbare Interpolationsformeln für die Darstellung der Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und dem spec. Volum oder für die Berechnung der spec. Volume der Verbindungen darstellen, ohne theoretisch und empirisch streng bewiesene Wahrheiten zu enthalten. Er betrachtet es als möglich, daß allgemeine Ausdrücke oder Interpolationsformeln von anderer Form mit gleichem Erfolg und deshalb mit gleichem Recht aufgestellt werden können. Er erörtert die von H. Schröder aufgestellte Ansicht, das spec. Volum einer jeden Verbindung  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$  sei bei dem Siedepunkt derselben



Beziehungen  
zwischen  
Zusammen-  
setzung und  
spec. Gewicht  
bei Flüssig-  
keiten.

$= (a + b + c) \times 5,19$ , und er findet, daß eine Formel von dieser Form den beobachteten spec. Volumen einzelner Flüssigkeiten zu wenig entspricht, als daß sie angenommen werden könnte. Er macht noch darauf aufmerksam, daß es große Gruppen von Verbindungen giebt, deren Glieder gleiches oder annähernd gleiches spec. Volum haben. Wir müssen bezüglich dieser Erörterungen auf die Abhandlung selbst verweisen.

Wärme-  
lehre.

Gelegentlich eines Berichtes von Powell(1) über den dormaligen Stand der Lehre von der strahlenden Wärme, worin der Natur der Sache nach nur Bekanntes enthalten ist, hat W. Thomson(2) eine Erläuterung über die Frage gegeben, wie sich die Thatsache der Ausdehnung des Wassers bei Abkühlung von 4° auf 0° mit der dynamischen Theorie der Wärme vereinige. Er hält es für denkbar, daß, während die Molecularvibrationen kleiner werden, gerade darum die Moleküle ihre Polaxen parallel zu richten vermögen, daß sie aber hierdurch gezwungen sind, in größere Abstände zu rücken.

Bei derselben Gelegenheit macht Stokes (3) auf den Gewinn aufmerksam, welchen die Theorie der Wärme aus dem Studium der Absorption von Wärmestrahlen bestimmter Brechkraft ziehen würde, und derselbe Forscher bemerkt, daß man, analog den Erscheinungen der Fluoreszenz und theilweise auch der Phosphoreszenz, wohl finden werde, daß die Wärmestrahlen bei der Absorption jedesmal in Strahlen von geringerer Brechkraft umgesetzt werden.

Mechanische  
Theorie der  
Wärme.

W. Thomson (4) hat eine Fortsetzung der mathematischen Entwicklungen über die mechanische Theorie der

(1) Instit. 1855, 23. — (2) Instit. 1855, 24. — (3) Instit. 1855, 24. —

(4) Phil. Mag. [4] IX, 528, aus Edinb. Phil. Trans. XX, Part III.

Wärme publicirt, über welche in einem früheren Berichte (1) Mechanische Theorie der Wärme. Mittheilungen gemacht wurden. Die Fortsetzung behandelt insbesondere die Ausmittelung des mechanischen Kraftwerthes, welcher einer Flüssigkeit in verschiedenen Zuständen der Temperatur und Dichte zukommt. Im Auszuge würden diese Entwicklungen nicht verständlich sein. — Von demselben Mathematiker (2) sind ferner allgemeinere Betrachtungen über die Quelle der von der Sonne ausströmenden mechanischen Kraft erschienen.

Joule (3) hat, mit Rücksicht auf eine im vorjährigen Berichte (4) erwähnte Publication von Person über das mechanische Aequivalent der Wärme, eine kurze Geschichtserzählung seiner Bemühungen zur Bestimmung dieser Gröfse gegeben. — Zu der im vorjährigen Berichte (5) nach ihren Hauptresultaten angeführten gemeinschaftlichen Arbeit von Joule und W. Thomson liegt nun das Beobachtungsmaterial vor (6).

Puschl (7) hat einen Gegenstand, welcher für die Einwirkung der Licht- u. Wärmewellen auf die Masse-theilchen. mathematische Theorie der Wärme- und Lichterscheinungen von größter Wichtigkeit ist, die gegenseitige Einwirkung der Bewegung des Aethers und der materiellen Molecüle, in umfassenderer Weise behandelt, als es in einer früheren, in diesen Berichten (8) erwähnten Arbeit geschehen war. In jener älteren Arbeit hatte er deducirt, dafs aus der Wellenbewegung des zwischen zwei materiellen Molecülen gelagerten Aethers ein Bestreben der Annäherung dieser Molecüle, gerade wie durch eine anziehende Kraft erzeugt, hervorgehen müsse. Nunmehr untersucht der genannte Forscher die transversale Bewegung des Molecüls und die Modificationen dieses Bewegungszustandes

(1) Jahresber. f. 1851, 38. — (2) Compt. rend. XL, 1197; Instit. 1855, 202. — (3) Compt. rend. XL, 310; Instit. 1855, 53. — (4) Jahresber. f. 1854, 46. — (5) Jahresber. f. 1854, 48. — (6) Pogg. Ann. XCVII, 576 (1856), aus Phil. Trans. 1853, Part III, 357. — (7) Wien. Acad. Ber. XV, 279. — (8) Jahresber. f. 1852, 80.

Einwirkung  
der Licht-  
und Wärme-  
wellen auf  
die Masse-  
theilchen.

durch Uebertragung der Bewegung auf den Aether, oder umgekehrt der Transversalschwingungen des Aethers auf das materielle Molecül. Das letztere nimmt so lange mehr lebendige Kraft auf, als es an den Aether zurückgiebt, als seine Geschwindigkeit nicht einen gewissen Grenzwert, welchen Puschl mathematisch entwickelt, erreicht hat. Hierin liegt die Ursache der *Absorption*. Es ergeben sich ferner die Sätze: 1. Verschiedene Massen, oder auch gleiche Massen, die aber verschiedene Schwingungsgeschwindigkeit haben, werden von dem nämlichen Strahle ungleich stark afficirt. 2. Strahlen von verschiedener Brechbarkeit (ungleicher Schwingungsperiode) sind bei einerlei Intensität nicht in gleichem Grade geeignet, eine bestimmte Masse zu afficiren. 3. Unter Strahlen von allen Graden der Brechbarkeit absorbt eine Masse diejenigen am Stärksten, in deren Periode sie vermöge der sie beherrschenden Kräfte zu schwingen geneigt ist. 4. Da die Masse der Aethertheilchen sehr gering ist im Verhältniß zu derjenigen des materiellen Molecüls, so wird bei Uebertragung der Schwingungsbewegung eine lange Zeit erforderlich sein, bis das letztere seine größte Schwingungsgeschwindigkeit, oder, was dasselbe ist, seine größte Wärmemenge angenommen hat. 5. Wenn zwei eine bewegliche Masse gleichzeitig treffende Strahlen interferiren, so ist die der Masse eingeprägte Bewegung und folglich die Quantität der absorbirten lebendigen Kraft von dem Gangunterschiede der Strahlen abhängig. Die absorbirte Menge wird daher in gewissen Fällen als eine Function der Wellenlänge erscheinen. 6. Im Allgemeinen werden wegen der größeren Schwingungsdauer der materiellen Molecüle Strahlen um so weniger absorbt werden, je brechbarer sie sind. Doch glaubt Puschl, daß durch partielle Reflexionen im Innern, je nach dem Molecularabstand, Interferenzen von verschiedenem Betrage entstehen und demgemäß die Amplitude der interferirenden Strahlen geschwächt werden könne, so daß in letzter Instanz periodische Maxima und Minima der Absorption dar-

aus hervorgehen. Auf diese Weise erhalte die von Wrede gegebene Theorie der zahlreichen Absorptionsstreifen in gewissen Gasspectren die ihr zur Zeit noch mangelnde physikalische Vollständigkeit; da man seither allerdings jener Theorie den Vorwurf machen konnte, daß sie in der wirklichen Zerstörung von lebendiger Kraft durch bloße Welleninterferenz eine mechanische Unmöglichkeit einschloß.

Einwirkung  
der Licht-  
und Wärme-  
wellen auf  
die Masse-  
theilchen.

Puschl nimmt an, daß in jedem bestrahlten Körper eine Uebertragung von lebendiger Kraft vom Aether auf die materiellen Molecüle und von diesen auf den Aether und durch denselben auf die umgebenden Massenmolecüle stattfindet. Soweit eine solche Uebertragung unmittelbar durch den Aether geschieht, liegt die Fortpflanzung durch *Strahlung* vor; insofern aber ein Molecül Bewegung von einem entfernter liegenden indirect, d. h. durch Vermittelung dazwischenliegender Massetheilchen empfängt, ist dadurch die Fortpflanzung durch *Leitung* gegeben.

In dem zweiten Theil seiner Arbeit geht Puschl darauf aus, die anziehenden und abstoßenden Kräfte, welche, wie man annimmt, je nach ihrem gegenseitigen Verhältnisse, die verschiedenen Aggregatzustände der Materie bedingen, aus der Schwingungsbewegung des Aethers zu erklären. Diese letztere nimmt Puschl als etwas Gegebenes; und hierin scheint eine Umkehrung der gewöhnlichen Betrachtungsweise der Bewegungsphänomene zu liegen, bei welchen die Kräfte als Ursache der Bewegung, nicht aber die Bewegung als Ursache der Anziehung oder Abstoßung angesehen werden. Nachdem der genannte Forscher nochmals erörtert, wie durch gegenseitige Bestrahlung zweier Molecüle eine Anziehung zwischen denselben erzeugt werde; daß ein Molecül im Gleichgewichtszustand verharren müsse, wenn es von allen Seiten gleich stark bestrahlt werde; daß dagegen eine Störung des Gleichgewichts eintreten müsse, wenn auf einer Seite in den Weg der Strahlung eine absorbirende Substanz trete, so daß also die Wirkung derselben derjenigen einer abstoßenden Kraft gleichzuachten

Einwirkung  
der Licht-  
und Wärme-  
wellen auf  
die Masse-  
theilchen.

sei; daß die anziehende wie die abstossende Kraft Functionen der Moleculardistanz seien, wobei aber die Anziehung rascher als die Abstossung sich ändere, — geht er zur Anwendung dieser Thesen auf die Erklärung der Aggregatzustände über. Insbesondere weist er durch Betrachtungen, auf welche hier im Einzelnen einzugehen der Raum verbietet, nach, daß bei den Gasen noch eine sehr beträchtliche Molecularanziehung neben der freilich überwiegenden Abstossung vorhanden ist. Er findet z. B. bei der Einheit der Spannung :

	Für atmosph. Luft	Für Kohlensäure
Abstossung	1,705	2,35
Anziehung	0,705	1,35.

Puschl ist der Ansicht, daß die thermische Anziehung bei der chemischen Verbindung ungleichartiger Gase eine wichtige Rolle spiele, daß insbesondere die Reduction des Volumens der Kohlensäure nach eingetretener Verbindung der Bestandtheile sich aus jener Anziehung erkläre. Bezüglich der mathematischen Entwicklungen, durch welche die oben mitgetheilten Sätze abgeleitet sind, müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen.

Wärme durch  
Magnetismus  
erregt.

Foucault (1) beschreibt einen Versuch, welcher nach seiner Ansicht die Erzeugung von Wärme durch Magnetismus darthun soll. Ein bronzener Umdrehungskörper, ein Bestandtheil von Foucault's Gyroscop, welcher in einer Secunde 150- bis 200mal umgedreht werden konnte, rotirte zwischen den Polen eines starken Electromagneten. Während die Temperatur der Umgebung 16° war, stieg diejenige des rotirenden Bronzekörpers successiv auf 20°, 25°, 30° und 34°, wie mittelst eines in der Masse befestigten Thermometers gefunden wurde. Da hier inducirte electriche Ströme in der Bronze entstehen, so ist die Ent-

(1) Compt. rend. XLI, 450; Instit. 1855, 321; Ann. ch. phys. [3] XLV, 316; Arch. ph. nat. XXX, 151; Phil. Mag. [4] X, 457; Pogg. Ann. XCVI, 622.

wickelung der Wärme, wie Poggendorff (1) bemerkt, eine natürliche, längst anerkannte Consequenz, und die Beobachtung Foucault's würde nur dann etwas Neues enthalten, wenn sie die Aequivalenz zwischen der angewendeten mechanischen Kraft und der entwickelten Wärme nachgewiesen hätte.

Viard (2) hat beobachtet, dafs, wenn man einen Eisenstab auf einer rotirenden Axe befestigt, sowie es erforderlich ist, um Foucault's Experiment der Beibehaltung der Schwingungsebene anzustellen; wenn man ferner den Stab mit der Hand umbiegt und, während die Axe in Rotation versetzt ist, in dieser Biegung erhält, — an der Stelle der stärksten Biegung eine deutliche Wärmeentwicklung sich kundgiebt. In der Erklärung, welche Viard von diesem Phänomen giebt, herrscht insofern einige Unklarheit, als er dieselbe dauernden Molecularänderungen (bei Ueberschreitung der Elasticitätsgrenze) zuschreibt, und doch andererseits bemerkt, dafs der Stab am Ende des Experimentes wieder völlig seine anfängliche gerade Richtung, ohne Spuren einer Torsion, angenommen habe.

Wärme durch  
Rotations-  
bewegung.

Hirn (3) hat Versuche über Reibung veröffentlicht, deren Resultate sämmtlichen seither angenommenen Gesetzen der Reibung, wie sie namentlich durch Morin's Arbeiten festgestellt waren, zuwiderlaufen. Die Reibungsgröfse soll nach Hirn weder unabhängig von der Geschwindigkeit, noch unabhängig von der Gröfse der reibenden Fläche, und dabei dem Drucke keineswegs proportional sein. Es ist von Decher (4) mit Recht hervorgehoben und auch nachgewiesen worden, wie geringes Zutrauen Hirn's Versuche verdienen. Dagegen sind die Bemerkungen des genannten Kritikers über das mechanische

Ueber  
Reibung und  
Reibungs-  
wärme.

(1) Pogg. Ann. XCVI, 624. — (2) Compt. rend. XLI, 1171; Instit. 1855, 450; Arch. ph. nat. XXXI, 162. — (3) Dingl. pol. J. CXXXVI, 405, aus dem Bull. de la soc. industr. de Mulhouse, Nr. 128 u. 129; Polytechn. Centralbl. 1855, 577. — (4) Dingl. pol. J. CXXXVI, 415.

Ueber  
Reibung und  
Reibungs-  
wärme.

Wärmeäquivalent, dessen theoretische und experimentelle Grundlage er längnet, sowie namentlich die Ausfälle gegen Kupffer's (1) treffliche Arbeiten über die letztere Materie durchaus unbegründet und beweisen nur völlige Unkenntnis des Gegenstandes auf Seiten Decher's. Aehnliches läßt sich behaupten von den Ausstellungen, welche Laboulaye (2) an den Arbeiten Joule's, insbesondere dessen Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes mittelst Reibung, gemacht hat. Laboulaye selbst findet das Wärmeäquivalent durch eine fehlerhafte Rechnung = 128 Kilogramm-Meter.

Heizung mit  
Reibungs-  
wärme.

Beaumont und Mayer (3) haben eine Maschine in Vorschlag gebracht, welche die durch mechanische Kraft erzeugte Wärme für die Heizung nutzbar machen soll. Der Apparat besteht im Wesentlichen aus einer konischen Metallröhre, in welcher ein hölzerner, mit einem Wulst von Hanf schraubenförmig umwundener Kegel an einer eisernen Axe unter starkem Reibungswiderstand umlaufen kann. Der Metallkegel ist in einen 2 Meter langen und 50 Centimeter weiten, mit Wasser gefüllten Wärmecylinder eingesenkt, so daß das umgebende Wasser alle durch die Reibung an der Wand des Metallkegels entwickelte Wärme aufnimmt.

Expansions-  
maschine.

Von Napier's und Rankine's (4) patentirter Luft-expansionsmaschine, bestimmt, Wärme in mechanische Arbeit umzusetzen, ist eine Beschreibung erschienen, welche jedoch ohne die beigegebene Zeichnung nicht verständlich wiedergegeben werden könnte. Dasselbe gilt von den Ver-

(1) Jahresber. f. 1851, 77; f. 1852, 37. — (2) Instit. 1855, 160. — (3) Compt. rend. XL, 983; Cosmos VI, 590; Dingl. pol. J. CXXXVII, 73; Sill. Am. J. [2] XX, 261. Ein ungünstiger Bericht von Morin über die obige Maschine erschien in Compt. rend. XLII, 719; eine sehr günstige Kritik dagegen von Moigno in Cosmos VII, 203. — (4) Dingl. pol. J. CXXXV, 241, aus Mechanics Magazine, Nr. 1628.

besserungen, welche Newton (1) an den Luftexpansionsmaschinen angebracht hat.

Untersuchungen von Regnault über die spezifische Wärme mehrerer Körper, über welche 1855 nur eine kurze Anzeige (2) bekannt wurde, werden wir im folgenden Jahresbericht besprechen. Auch über eine Untersuchung Bede's, welche namentlich die Aenderung der specifischen Wärme mit der Temperatur zum Gegenstand hat und über die nur ein kurzer Bericht von Crahay (3) vorliegt, werden wir nach dem Bekanntwerden der ausführlicheren Abhandlung berichten.

Specifische  
Wärme.

A. d'Abbadie (4) hat, mit Beziehung auf seine früheren Bemerkungen (5) über die Reduction der englischen Temperaturangaben nach Fahrenheit'schen Graden auf solche nach der hunderttheiligen Scale, mitgetheilt, daß in England für officielle Vergleichen von Massen und Gewichten jetzt festgesetzt ist, der Punct 212° der Fahrenheit'schen Scale soll entsprechen der Siedetemperatur des Wassers bei dem von Laplace als dem normalen betrachteten Luftdruck, oder bei einem (auf 0° reducirten) Stand des Barometers (in engl. Zollen) :

Thermo-  
metrie.

$$29,9218 + 0,0766 \cos 2 \varphi + 0,00000179 h$$

wo  $\varphi$  die geographische Breite des Orts und  $h$  seine Höhe über dem Meere in engl. Fussen bedeutet. D'Abbadie hält es allerdings für nöthig, bei der Graduirung genauer Thermometer den Einfluß der Breite und der Höhe auf die Schwere und damit auf den Barometerstand zu berücksichtigen, und er schlägt vor, für das hunderttheilige Thermometer den Punct 100° entsprechen zu lassen der Temperatur des Dampfs von Wasser, welches siedet bei einem (auf 0° reducirten) Barometerstand (in Millimetern) :

$$760 + 1,98 \cos 2 \varphi + 0,000288 H$$

(1) Dingl. pol. J. CXXXVIII, 6. — (2) Instit. 1855, 869; Arch. ph. nat. XXX, 822. — (3) Instit. 1855, 340; Arch. ph. nat. XXX, 822. — (4) Compt. rend. XL, 847. — (5) Jahresber. f. 1850, 58.



Thermo-  
metric.

wo  $\varphi$  wieder die Breite des Orts und H seine Meereshöhe in Metern bedeutet.

Walferdin (1) schlägt vor, um bei Temperaturangaben negative Zeichen und die daraus möglicherweise entspringenden Irrthümer zu vermeiden, eine neue Scale, die vierhunderttheilige, einzuführen, auf welcher die Temperatur des schmelzenden Quecksilbers ( $-40^{\circ}$  C.) mit  $0^{\circ}$ , die des schmelzenden Eises mit  $40^{\circ}$ , die des bei  $760^{\text{mm}}$  Barometerstand siedenden Wassers mit  $140^{\circ}$  und die des siedenden Quecksilbers ( $360^{\circ}$  C.) mit  $400^{\circ}$  bezeichnet werden soll. Die einzelnen Grade dieser Scale haben dieselbe Grösse, wie die Grade der hunderttheiligen Scale, nur um 40 grössere Zahlen.

Wenn das Quecksilber in der Röhre eines Thermometers oder einem Theil derselben eine niedrigere Temperatur hat, als das Quecksilber in dem Gefäfs des Thermometers, so ist an der unmittelbaren Ablesung eine Correction anzubringen, damit man die Temperatur der Umgebung des Thermometergefäßes genau erhalte. Eine Tabelle, um die Anbringung dieser Correction zu erleichtern, hat H. Kopp (2) mitgetheilt.

Walferdin (3) machte Mittheilungen über Verbesserungen am Rutherford'schen Minimumthermometer, welches er mit einer Erweiterung am oberen Ende zu versehen und bei  $-25$  bis  $-30^{\circ}$  zuzuschmelzen räth, damit hinlänglich viel Luft in ihm erhalten sei, dem Verdampfen des Alkohols und einer Theilung der Flüssigkeitssäule beim Abkühlen entgegen zu wirken; auch soll das Instrument nicht horizontal, sondern unter  $15$  bis  $40^{\circ}$  geneigt aufgestellt werden. Derselbe (4) beschrieb ein Maximumthermometer,

(1) Compt. rend. XLI, 122; Instit. 1855, 253. Ueber das Unnöthige und Unzureichende des Vorschlags vgl. Arch. ph. nat. XXX, 66. —

(2) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 262. — (3) Compt. rend. XL, 899; Instit. 1855, 130; Arch. ph. nat. XXIX, 57. — (4) Compt. rend. XL, 951; Instit. 1855, 138; Arch. ph. nat. XXIX, 57.

Thermo-  
metrie.

in welchem der Quecksilberfaden durch eine kleine Luftblase unterbrochen ist und wo bei horizontaler Lage des Thermometers das Ende des Quecksilberfadens an der der stattgehabten höchsten Temperatur entsprechenden Stelle der Scale stehen bleibt, indem der Quecksilberfaden sich bei Abkühlung des Thermometers da, wo die Luftblase ist, theilt. Die letztere Mittheilung gab Secretan (1) Anlaß, die nach Negretti und Zambra construirten Maximumthermometer zu beschreiben, an welchen die Thermometerröhre an einer Stelle durch einen hineingesteckten kurzen und feinen Glasylinder stark verengt und umgebogen ist, so daß, bei horizontaler Lage des Instrumentes, nach dem Eintreten des Temperaturmaximums und beginnender Abkühlung der Quecksilberfaden an der verengten Stelle sich theilt, und das Ende des Quecksilberfadens an der Stelle der Scale stehen bleibt, welche der stattgehabten höchsten Temperatur entspricht. Auch Dove (2) hat die von Negretti und Zambra ausgeführte Construction beschrieben und im Vergleich zu der gewöhnlichen Construction der Maximumthermometer vortheilhaft gefunden.

H. Kopp hat, im Anschluß an seine früheren Untersuchungen (3), das specifische Gewicht, die Ausdehnung durch die Wärme und den Siedepunct mehrerer Flüssigkeiten bestimmt.

In einer ersten Abhandlung (4) bespricht er zunächst die Untersuchungsmethoden; wir müssen bezüglich dessen, was er hinsichtlich der Temperaturbestimmung im Allgemeinen, des Calibrirens von Röhren zum Zweck der Construction thermometerartiger Apparate, der Bestimmung des spec. Gewichts, der Ausdehnung und des Siedepuncts mittheilt, auf die Abhandlung selbst verweisen, und können hier nur die für die einzelnen Flüssigkeiten erhaltenen spe-

(1) Compt. rend. XL, 1060; Instit. 1855, 165. — (2) Berl. Acad. Ber. 1856, 142. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 65. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 257; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 486.

**Ausdehnung.** cielleren Resultate aufnehmen. Wir geben in dem Folgenden die spec. Gewichte, wie sie sich für die jedesmalige Versuchstemperatur ergaben, und nach den für die Ausdehnung gefundenen Resultaten auf 0° reducirt, jedesmal auf Wasser von derselben Temperatur als Einheit bezogen; die Siedepuncte, wie sie für den angegebenen Barometerstand beobachtet wurden, und zwar fast stets, wenn sich die Thermometerkugel im Dampf der siedenden Flüssigkeit befand; und endlich die aus den Ausdehnungsbestimmungen abgeleitete Interpolationsformel, welche (wo Nichts anderes bemerkt ist) das wahre Volum  $V$  für die Temperatur  $t^\circ$  giebt, das bei 0° = 1 gesetzt (jeder Formel sind, wie in den früheren Berichten, in Klammern die Temperaturgrenzen beigelegt, innerhalb welcher die Ausdehnungsversuche angestellt wurden).

*Holzgeist*  $C_2H_4O_2$ , nach Wöhler's Verfahren (1) gereinigt. Spec. Gew. 0,7997 bei 16°,4, oder 0,8142 bei 0°. Siedep. 64°,6 bis 65°,2 bei 743,7<sup>mm</sup>.

$$V = 1 + 0,0011342 t + 0,0000018635 t^2 + 0,000000008741 t^3 \quad (0^\circ \text{ bis } 61^\circ,2)$$

*Amylalkohol*  $C_{10}H_{12}O_2$ . Spec. Gew. 0,8113 bei 18°,7, oder 0,8248 bei 0°; Siedep. 131°,6 bei 743,0<sup>mm</sup>.

$$V = 1 + 0,0009724 t - 0,00000085651 t^2 + 0,000000020218 t^3 \quad (0^\circ \text{ bis } 123^\circ,7)$$

Diese Resultate stimmen mit den von Kopp früher (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 66) für Holzgeist und Amylalkohol gefundenen sehr nahe überein.

*Valeraldehyd*  $C_{10}H_{16}O_2$ . Spec. Gew. 0,8057 bei 17°,4, oder 0,8224 bei 0°; Siedep. 92°,8 bei 740,1<sup>mm</sup>.

$$V = 1 + 0,0011963 t + 0,0000029750 t^2 - 0,0000000041807 t^3 \quad (0^\circ \text{ bis } 86^\circ,5)$$

*Wasserfreie Essigsäure*  $C_2H_4O_4$ . Spec. Gew. 1,0799 bei 15°,2, oder 1,0969 bei 0°; Siedep. 137°,8 bei 757,4<sup>mm</sup>.

$$V = 1 + 0,00105307 t + 0,0000018889 t^2 + 0,00000000079165 t^3 \quad (12^\circ,6 \text{ bis } 94^\circ,1)$$

*Essigs. Amyl*  $C_{14}H_{14}O_4$ . Spec. Gew. 0,8692 bei 15°,1, oder 0,8837 bei 0°; Siedep. 137°,3 bis 137°,9 bei 744,8<sup>mm</sup>.

$$V = 1 + 0,0011501 t - 0,00000009046 t^2 + 0,000000012015 t^3 \quad (0^\circ \text{ bis } 123^\circ,7)$$

*Valerians. Amyl*  $C_{20}H_{40}O_4$ . Spec. Gew. 0,8645 bei <sup>Ausdehnung.</sup> 17°,7, oder 0,8793 bei 0°; Siedep. 187°,8 bis 188°,3 bei 730,0<sup>mm</sup>.

$$V=1+0,0010817t+0,00000008325t^2+0,0000000076898t^3 \quad (7°,9 \text{ bis } 157°,0)$$

*Oxals. Aethyl*  $C_4H_{10}O_8$ . Spec. Gew. 1,0815 bei 18°,2, oder 1,1016 bei 0°; Siedep. 184°,8 bei 724,9<sup>mm</sup>.

$$V=1+0,0010688t+0,00000008417t^2+0,0000000047255t^3 \quad (8°,6 \text{ bis } 152°,6)$$

*Salicyls. Methyl*  $C_6H_8O_6$ . Spec. Gew. 1,1819 bei 16°,0, oder 1,1969 bei 0°; Siedep. 223°,0 bei 742,3<sup>mm</sup>.

$$V=1+0,0008486t+0,000000040082t^2+0,0000000025505t^3 \quad (8°,5 \text{ bis } 168°,2)$$

*Benzoësäure*  $C_6H_6O_4$ . Schmelzp. 121°,4; spec. Gew. der flüssigen Säure 1,0838 bei 121°,4, gegen das des Wassers von 0° als Einheit; Siedep. 249°,2 bei 740<sup>mm</sup>. Das Volum bei  $d^\circ$  über dem Schmelzpunkt, das bei letzterer Temperatur = 1 gesetzt, ist gegeben durch die Formel:

$$\mathfrak{B} = 1 + 0,0008087d + 0,0000012459d^2 \quad (132°,8 \text{ bis } 203°,8)$$

*Benzoës. Methyl*  $C_6H_8O_4$ . Spec. Gew. 1,0876 bei 16°,3, oder 1,1026 bei 0°; Siedep. 199°,2 bei 746,4<sup>mm</sup>.

$$V=1+0,0008989t+0,00000008529t^2+0,0000000025986t^3 \quad (0^\circ \text{ bis } 143^\circ,3)$$

*Benzoës. Aethyl*  $C_8H_{10}O_4$ . Spec. Gew. 1,0556 bei 10°,5, oder 1,0657 bei 0°; Siedep. 212°,9 bei 745,5<sup>mm</sup>.

$$V=1+0,00093094t-0,000000068429t^2+0,0000000049928t^3 \quad (0^\circ \text{ bis } 197^\circ,7)$$

*Benzoës. Amyl*  $C_{24}H_{46}O_4$ . Spec. Gew. 0,9925 bei 14°,4, oder 1,0039 bei 0°; Siedep. 260°,7 bei 745,6<sup>mm</sup>.

$$V=1+0,00082495t+0,000000073035t^2+0,0000000012833t^3 \quad (6^\circ,8 \text{ bis } 163^\circ,8)$$

*Benzylalkohol*  $C_{14}H_{18}O_2$ . Spec. Gew. 1,0507 bei 15°,4, oder 1,0628 bei 0°; Siedep. 206°,5 bei 751,4<sup>mm</sup>.

$$V=1+0,0007878t+0,000000051299t^2+0,0000000027250t^3 \quad (0^\circ \text{ bis } 174^\circ,8)$$

*Bittermandelöl*  $C_{14}H_{18}O_2$ . Spec. Gew. 1,0499 bei 14°,6, oder 1,0636 bei 0°; Siedep. 179°,1 bei 751,3<sup>mm</sup>.

$$V=1+0,0009402t-0,000000082045t^2+0,000000008060t^3 \quad (0^\circ \text{ bis } 152^\circ,2)$$

*Cuminol*  $C_{20}H_{42}O_2$ . Spec. Gew. 0,9727 bei 13°,4, oder 0,9832 bei 0°; Siedep. 236°,6 bei 748,0<sup>mm</sup>.

$$V=1+0,0008415t+0,000000022220t^2+0,0000000034843t^3 \quad (0^\circ \text{ bis } 167^\circ,7)$$

*Cymol*  $C_{20}H_{42}$ . Spec. Gew. = 0,8678 bei 12°,6, oder 0,8778 bei 0°; Siedep. 177°,5 bei 743,7<sup>mm</sup>.

$$V=1+0,0009406t+0,000000038085t^2+0,0000000048667t^3 \quad (0^\circ \text{ bis } 152^\circ,2)$$

**Ausdehnung.**

In einer zweiten Abhandlung (1) hat Kopp Untersuchungen über folgende Flüssigkeiten mitgetheilt :

*Propionsäure*  $C_3H_7O_2$ . Spec. Gew. 0,9911 bei 25°, 2, oder 1,0161 bei 0°; Siedep. 141°, 6 bei 754,6<sup>mm</sup>.

$$V = 1 + 0,0011003 t + 0,00000021816 t^2 + 0,000000069796 t^3 \quad (15^\circ, 3 \text{ bis } 120^\circ, 4)$$

*Valeriansäure*  $C_5H_9O_2$ . Spec. Gew. 0,9378 bei 19°, 6, oder 0,9555 bei 0°; Siedep. 175°, 8 bei 746,5<sup>mm</sup>.

$$V = 1 + 0,0010476 t - 0,00000024001 t^2 + 0,000000082466 t^3 \quad (16^\circ, 5 \text{ bis } 161^\circ, 1)$$

*Phenol*  $C_6H_5O$ . Spec. Gewicht 1,0597 bei 32°, 9, oder 1,0808 bei 0° unter der Voraussetzung, daß es so weit, ohne zu erstarren, abgekühlt werden könne; Siedep. 187°, 6 bis 188°, 1 bei 746,7<sup>mm</sup>.

$$V = 1 + 0,0006744 t + 0,0000017210 t^2 - 0,0000000050408 t^3 \quad (32^\circ, 9 \text{ bis } 163^\circ, 5)$$

*Butters. Methyl*  $C_4H_9O$ . Kopp fand, mit seinen früheren Resultaten (2) nahezu übereinstimmend, den Siedepunct 97°, 9 bei 742,0<sup>mm</sup> und das spec. Gew. 0,8793 bei 30°, 3, oder (nach der früheren Bestimmung der Ausdehnung berechnet) 0,9091 bei 0°.

*Propions. Aethyl*  $C_5H_9O_2$ . Spec. Gew. 0,8949 bei 26°, 3 oder 0,9231 bei 0°; Siedep. 95°, 9 bis 98°, 0.

$$V = 1 + 0,0012860 t + 0,00000051886 t^2 + 0,000000017805 t^3 \quad (21^\circ, 3 \text{ bis } 81^\circ, 3)$$

*Zimmts. Aethyl*  $C_{11}H_{13}O_2$ . Spec. Gew. 1,0498 bei 20°, 2, oder 1,0656 bei 0°; Siedep. 266°, 6.

$$V = 1 + 0,0008109 t + 0,00000064016 t^2 + 0,0000000014876 t^3 \quad (12^\circ, 4 \text{ bis } 196^\circ, 7)$$

*Oxals. Methyl*  $C_2H_2O_3$ . Schmelzp. 50°; spec. Gew. der geschmolzenen Substanz = 1,1566 bei 50°, gegen das des Wassers von 0° als Einheit. Das Volum der Flüssigkeit bei  $d^\circ$  über dem Schmelzpunct, das bei der letzteren Temperatur = 1 gesetzt, ist gegeben durch die Formel :

$$S = 1 + 0,001079 d + 0,0000015554 d^2 \quad (57^\circ, 4 \text{ bis } 106^\circ, 4)$$

*Kohlens. Aethyl*  $C_{10}H_{10}O_6$ . Spec. Gew. 0,9780 bei 20°, oder 0,9998 bei 0°; Siedep. 125°, 8 bei 749,8<sup>mm</sup>.

$$V = 1 + 0,0011711 t + 0,00000052596 t^2 + 0,0000000098521 t^3 \quad (10^\circ, 8 \text{ bis } 106^\circ, 1)$$

(1) Ann. Ch. Pharm. XCV, 307; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 771.  
— (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 67.

*Bernsteins. Aethyl*  $C_{16}H_{14}O_8$ . Spec. Gew. 1,0475 bei Ausdehnung. 25°,5, oder 1,0718 bei 0°; Siedep. 217°,3 bei 748,2<sup>mm</sup>.

$$V=1+0,0010088t+0,00000083283t^2+0,0000000051701t^3(17°,4\text{ bis }174°,2)$$

*Naphtalin*  $C_{10}H_8$ . Schmelzp. 79°,2; spec. Gew. des flüssigen Naphtalins 0,9774 bei 79°,2, gegen das des Wassers von 0° als Einheit; Siedep. 216°,4 bis 216°,8 bei 747,6<sup>mm</sup>. Das Volum der Flüssigkeit bei  $d^\circ$  über dem Schmelzpunkt, das bei der letzteren Temperatur = 1 gesetzt, ist gegeben durch die Formel :

$$S = 1 + 0,000747d + 0,0000018095d^2(85°,1\text{ bis }152°,6)$$

*Butyl*  $C_{16}H_{18}$ . Spec. Gew. 0,7001 bei 16°,4, oder 0,7135 bei 0°; Siedep. 108°,5 bei 747,5<sup>mm</sup>.

$$V=1+0,0012125t+0,00000027930t^2+0,000000016297t^3(10°,8\text{ bis }87°,7)$$

*Chloramyl*  $C_{10}H_{11}Cl$ . Spec. Gew. 0,8625 bei 25°,1, oder (nach Pierre's Bestimmung der Ausdehnung, Jahresber. f. 1851, 51) 0,8859 bei 0°; Siedep. 100°,9 bei 745,6<sup>mm</sup>.

*Chlorbutylen*  $C_8H_5Cl_2$ . Spec. Gew. 1,0751 bei 20°,7, oder 1,0953 bei 0°; Siedep. 122°,3 bei 745,9<sup>mm</sup>.

$$V=1+0,0009294t+0,00000031403t^2-0,0000000049210t^3(13°,2\text{ bis }106°,4)$$

*Chloracetyl*  $C_4H_3O_2Cl$ . Spec. Gew. 1,1072 bei 16°,0, oder 1,1305 bei 0°; Siedep. 55° bis 56°.

$$V = 1 + 0,0013154t + 0,0000033706t^2(16°,0\text{ bis }46°,7)$$

*Chlorbenzoyl*  $C_{14}H_9O_2Cl$ . Spec. Gew. 1,2142 bei 19°,0, oder 1,2324 bei 0°; Siedep. 198°,0 bis 198°,3 bei 749,4<sup>mm</sup>.

$$V=1+0,00085893t+0,00000044219t^2+0,0000000027189t^3(11°,8\text{ bis }146°,0)$$

*Chloral*  $C_2HCl_3O_2$ . Spec. Gew. 1,4903 bei 22°,2, oder 1,5183 bei 0°; Siedep. 99°,1 bei 745,9<sup>mm</sup>.

$$V=1+0,0009545t-0,0000022189t^2+0,000000056392t^3(18°,2\text{ bis }90°,0)$$

*Jodamyl*  $C_{10}H_{11}J$ . Spec. Gew. 1,4387 bei 22°,3, oder 1,4676 bei 0°; Siedep. 147°,2 bis 147°,7 bei 740,2<sup>mm</sup>.

$$V=1+0,0009650t+0,0000012314t^2+0,0000000024111t^3(11°,8\text{ bis }180°,8)$$

*Amyl-Mercaptan*  $C_{10}H_{13}S_2$ . Spec. Gew. 0,8405 bei 16°,9, oder 0,8548 bei 0°; Siedep. 119°,8 bei 750,7<sup>mm</sup>.

$$V=1+0,0010325t+0,0000017259t^2+0,0000000015318t^3(10°,1\text{ bis }109°,0)$$

*Chlorantimon*  $SbCl_3$ . Schmelzp. 73°,2; spec. Gew. der Flüssigkeit 2,676 bei 73°,2, gegen das des Wassers von 0° als Einheit; Siedep. 223° bei 747,7<sup>mm</sup>. Das Volum der

**Ausdehnung.** Flüssigkeit bei  $d^{\circ}$  über dem Schmelzpunct, das bei dieser Temperatur = 1 gesetzt, ist gegeben durch die Formel :

$$\mathfrak{B} = 1 + 0,0008054 d + 0,000001033 d^2 \quad (86^{\circ},0 \text{ bis } 156^{\circ},7)$$

*Bromantimon*  $\text{SbBr}_3$ . Schmelzp.  $90^{\circ}$ ; spec. Gew. der Flüssigkeit 3,641 bei  $90^{\circ}$ , gegen das des Wassers von  $0^{\circ}$  als Einheit; Siedep.  $275^{\circ},4$ . Das Volum der Flüssigkeit bei  $d^{\circ}$  über dem Schmelzpunct, das bei dieser Temperatur = 1 gesetzt, ist gegeben durch die Formel :

$$\mathfrak{B} = 1 + 0,000576 d + 0,0000013465 d^2 \quad (110^{\circ},1 \text{ bis } 216^{\circ},5)$$

*Chlorschwefel*  $\text{S}_2\text{Cl}$ . Spec. Gew. 1,6802 bei  $16^{\circ},7$ , oder 1,7055 bei  $0^{\circ}$ ; Siedep.  $144^{\circ}$ .

$$V = 1 + 0,0009591 t - 0,000000038185 t^2 + 0,0000000073186 t^3 \quad (11^{\circ},8 \text{ bis } 111^{\circ},0)$$

Die Tabelle B giebt die Volume dieser verschiedenen Flüssigkeiten von  $10$  zu  $10^{\circ}$ , das Volum bei  $0^{\circ}$  oder (bei den erst über  $0^{\circ}$  schmelzenden Substanzen) bei dem Schmelzpunct = 10000 gesetzt.

Kopp hat ferner (1) die Ausdehnung folgender Flüssigkeiten untersucht :

*Wässrige Schwefelsäure* von 1,755 spec. Gew. bei  $0^{\circ}$  :

$$V = 1 + 0,0006260 t - 0,00000048886 t^2 + 0,0000000027949 t^3 \quad (0^{\circ} \text{ bis } 151^{\circ},6)$$

Das Volum bei  $1^{\circ} = 10000$  gesetzt, ist es bei :

10°	10062	50°	10804	90°	10544	130°	10793
20	10123	60	10864	100	10605	140	10857
30	10184	70	10424	110	10667	150	10923
40	10244	80	10484	120	10729	160	10991

*Olivöl*, der flüssige Theil, welcher nach mehrtägigem Stehen des Oels bei etwa  $8^{\circ}$  von dem ausgeschiedenen festen Fett abfiltrirt war; spec. Gew. 0,9185 bei  $8^{\circ}$ .

$$V = 1 + 0,000798 t - 0,0000007726 t^2 + 0,000000008274 t^3 \quad (9^{\circ},9 \text{ bis } 105^{\circ},6)$$

Das Volum bei  $0^{\circ} = 10000$  gesetzt, ist es bei :

10°	10079	40°	10312	70°	10549	100°	10803
20	10157	50	10390	80	10631	110	10894
30	10235	60	10469	90	10716	120	10989

*Terpentinöl*, gewöhnliches, nicht weiter gereinigtes, von 0,884 spec. Gew. bei  $0^{\circ}$ .

$$V = 1 + 0,0009003 t + 0,0000019595 t^2 - 0,0000000044998 t^3 \quad (-9^{\circ},3 \text{ bis } 105^{\circ},6)$$

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 157.

## Ausdehnung verschiedener Flüssigkeiten.

[illegible]





Das Volum bei 0° = 10000 gesetzt, ist es bei :

-10°	9912	30°	10287	70°	10711	110°	11168
0	10000	40	10389	80	10823	120	11287
+10	10092	50	10494	90	10936		
20	10188	60	10601	100	11051		

H. Kopp (1) hat noch andere Untersuchungen über die Volumänderung einiger Substanzen beim Erwärmen und namentlich bei dem Schmelzen ausgeführt. Bezüglich der Discussion der Methoden für solche Untersuchungen und namentlich die Bestimmung der Ausdehnung fester Körper, und der Einzelheiten, was die Construction des von ihm gewählten Apparats, die Anstellung der Versuche und die Berechnung derselben betrifft, müssen wir auch hier auf die Abhandlung selbst verweisen, und theilen nur über das Princip der Volumbestimmungen Folgendes mit. Aus einem kleinen cylinderförmigen Glasgefäfs und einer genau calibrirten Mefsröhre, für welche der Werth jedes Scalentheils in Bruchtheilen eines Cubikcentimeters bekannt war und die mittelst eines mit Oel getränkten Korks auf das cylindrische Gefäfs fest aufgesetzt werden konnte, wurde ein thermometerartiger Apparat construirt. Das cylindrische Glasgefäfs enthielt die zu untersuchende Substanz, welche gewöhnlich in einem zweiten engeren Glascylinder hineingebracht wurde, und eine Flüssigkeit, deren Ausdehnung bekannt war und die den übrigen Raum des cylindrischen Glasgefäßes und einen Theil der Mefsröhre vollständig (ohne dafs noch Luft zurückgeblieben wäre) erfüllte. Für alle in dem Apparat enthaltenen Körper (die zu untersuchende Substanz, den inneren Glascylinder und die Flüssigkeit) war das spec. Gewicht und das absolute Gewicht ermittelt, und es liefs sich aus diesen Daten für jeden der Körper das Volum berechnen, welches er bei der Ausgangstemperatur der Versuche hatte. In einem Oelbad,

Schmelzen;  
Volumände-  
rung bei  
demselben.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 129; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 219; Arch. ph. nat. XXVIII, 330; Instit. 1855, 260; Phil. Mag. [4] IX, 477.

Schmelzen;  
Volum-  
änderung bei  
denselben.

welches längere Zeit constante Temperaturen herzustellen gestattete, wurde der thermometerartige Apparat dann auf verschiedene Temperaturen gebracht, und, unter Berücksichtigung der Ausdehnung des Glases des Apparats, ermittelt, welche Volume bei diesen Temperaturen durch die bekannten Mengen der im Apparat enthaltenen Körper zusammen erfüllt wurden; es liefs sich berechnen, welche Raumerfüllung dem inneren Glascylinder und der Flüssigkeit bei den verschiedenen Temperaturen zukam, und durch Subtraction dieser Raumerfüllung von der ganzen gefundenen ergab sich das Volum der zu untersuchenden Substanz bei den verschiedenen Temperaturen. Solche Volumbestimmungen wurden unter und über dem Schmelzpunct der zu untersuchenden Substanz ausgeführt, und für die Abhängigkeit des Volums von der Temperatur für den festen und für den flüssigen Zustand Interpolationsformeln abgeleitet, die für den Schmelzpunct selbst das Volum für den festen und für den flüssigen Zustand zu berechnen und damit die Volumänderung im Moment des Schmelzens zu bestimmen gestatteten. — Die spec. Gewichte der untersuchten Substanzen, welche unten angegeben sind, beziehen sich auf das des Wassers von derselben Temperatur als Einheit; das spec. Gewicht der in Wasser löslichen Salze wurde durch Abwägungen in Olivenöl, nach Beseitigung der adhären- den Luft, bestimmt und auf das des Wassers reducirt. Die festen Körper wurden in Stangenform gegossen zu den Versuchen angewendet; war ihr spec. Gewicht ein geringeres als das der sie umgebenden Flüssigkeit, so wurde der sie umschließende innere Glascylinder mit seinem verschlossenen Ende nach oben gerichtet in den Apparat gebracht, und die Substanz war dann in ihm, wie in einer Glocke, vor dem Emporsteigen in die Meßröhre gehindert. — Als Flüssigkeiten wurden angewendet Wasser für Phosphor, Wachs, Stearin und Stearinsäure; Olivenöl für Chlorcalcium, phosphorsaures Natron, unterschwefligsaures Natron und Rose's Metalllegirung; Terpentinöl für Eis; Schwefel-

säure für Schwefel. (Für die Bestimmung der Ausdehnung des Schwefels war ein besonderer Apparat construiert, aus einer Mefsröhre mit angeblasener Glaskugel bestehend, welcher bekannte Mengen Schwefel und Schwefelsäure enthielt.) Die Ausdehnung dieser Flüssigkeiten war bekannt, die des Wassers durch Kopp's frühere Untersuchungen (1), die der anderen durch die S. 38 angeführten Bestimmungen. — Für jede Substanz (mit Ausnahme des Schwefels) wurden zwei Versuchsreihen, mit Anwendung verschiedener Apparate, ausgeführt; die unten angegebenen Resultate sind die Mittel der so gefundenen, unter einander stets sehr nahe übereinstimmenden Ergebnisse. — Die Zulässigkeit der Untersuchungsmethode und namentlich, daß die Verbindung der Mefsröhre und des äußeren Glascyinders mittelst eines mit Oel getränkten Korks keine Fehlerquelle einschließt, wurde noch durch besondere Controlversuche dargethan, indem mittelst der zu den Versuchen angewendeten Apparaten die Ausdehnung von Körpern (Wasser, Olivenöl, Zinn) bestimmt wurde, für welche diese Eigenschaft durch andere Untersuchungen genau bekannt war; wir führen hier nur an, daß, im Mittel mehrerer nahe übereinstimmender Resultate, die cubische Ausdehnung des Zinns (zwischen 9 u. 72°) für  $1^\circ = 0,000070$  gefunden wurde.

Schmelzen;  
Volumände-  
rung bei  
demselben.

Kopp hebt von allgemeineren Resultaten seiner Untersuchung folgende hervor. Es ist ein verhältnißmäßig seltener Fall, daß ein fester Körper noch in der Nähe seines Schmelzpunktes denselben Ausdehnungscoefficienten zeigt, wie in größerem Abstand von demselben; gewöhnlich wächst der Ausdehnungscoefficient in der Nähe des Schmelzpunktes rasch. Unter den im Folgenden genannten Substanzen ist es nur der Phosphor und (nach den von andern Forschern früher ausgeführten Bestimmungen) das Eis, bei welchen der Ausdehnungscoefficient in der Nähe des Schmelzpunktes nicht merklich wächst. — Die Volumvergrößerung, welche

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 66.

**Schmelzen;** ein geschmolzener Körper im Vergleich mit der Raumerfüllung desselben Körpers bei niedrigeren Temperaturen zeigt, rührt meistens her von der starken Ausdehnung, welche der Körper schon im festen Zustand in der Nähe des Schmelzpunktes erleidet, und von der plötzlichen Ausdehnung im Moment des Schmelzens. Bei einigen Körpern ist nur die Eine dieser Ausdehnungen die vorzugsweise in Betracht kommende; so z. B. bei dem Phosphor nur die plötzliche im Moment des Schmelzens, während bei dem Wachs das Volum sich im Moment des Schmelzens nur wenig, aber bei den Temperaturen dicht unter dem Schmelzpunkt sehr stark vergrößert.

Für die einzelnen Substanzen ergaben sich folgende Resultate ( $V$  ist das Volum, das des festen Körpers bei  $0^\circ = 1$  gesetzt;  $\mathfrak{B}$  ist das Volum des flüssigen Körpers, das bei der Schmelztemperatur  $= 1$  gesetzt;  $t$  sind  $^\circ\text{C.}$  über  $0^\circ$ ,  $\delta$  sind  $^\circ\text{C.}$  über dem Schmelzpunkt; die Ausdehnungscoefficienten für den flüssigen Zustand gelten nur für Temperaturen, welche etwa 10 bis  $20^\circ$  über dem Schmelzpunkt liegen):

*Phosphor* (die gelbe Modification; spec. Gew. 1,826 bei  $10^\circ$ ) dehnt sich gleichförmig aus bis zum Schmelzpunkt ( $44^\circ$ ), wo sein Volum 1,017 von dem bei  $0^\circ$  ist, und zeigt dann im Moment des Schmelzens eine plötzliche, 3,4 pC. betragende Volumvergrößerung, so daß das Volum bei  $44^\circ$  dann 1,052 ist. Für ihn ergab sich:

$$\text{fest: } V = 1 + 0,000383 t;$$

$$\text{flüssig: } V = 1,05178 + 0,000582 \delta, \text{ oder } \mathfrak{B} = 1 + 0,000506 \delta.$$

*Schwefel* (es wurde die rhombische Modification untersucht, reine Krystalle natürlich vorkommenden Schwefels, von 2,069 spec. Gew.). Er dehnt sich ungleichförmig aus, in der Nähe des Schmelzpunktes ( $115^\circ$ ) rasch zunehmend; sein Volum, das bei  $0^\circ = 1$  gesetzt, ist bei  $50^\circ = 1,010$ , bei  $100^\circ = 1,037$ , bei  $115^\circ = 1,096$ ; im Moment des Schmelzens vergrößert sich das Volum um 5,0 pC. und beträgt dann 1,150. Das Volum des festen Schwefels zwischen 0 und

115° liefs sich nicht durch Eine Interpolationsformel ausdrücken; Kopp giebt die Formeln:

$$\text{fest: } \begin{cases} V = 1 + 0,00010458 t + 0,0000026588 t^2 - 0,000000014678 t^3 & (\text{für } t = 0 \text{ bis } 90^\circ); \\ V = 1,01737 - 0,0008526 d + 0,000080157 d^2 & (\text{für } d^\circ \text{ über } 78^\circ); \end{cases}$$

$$\text{flüssig: } V = 1,1504 + 0,000527 \delta, \text{ oder } \mathfrak{B} = 1 + 0,000458 \delta.$$

Schmelzen;  
Volum-  
änderung bei  
denselben.

*Wachs* (gebleichtes Bienenwachs, von 0,976 spec. Gew. bei 10°) dehnt sich in der Nähe des Schmelzpunktes (64°) sehr rasch zunehmend aus, im Moment des Schmelzens selbst nur wenig, um 0,4 pC.; sein Volum, das bei 0° = 1 gesetzt, ist bei 50° = 1,068, bei 60° = 1,128, bei 64° = 1,161 und wird durch Schmelzen zu 1,166. Die Volumbestimmungen führten zu den Formeln:

$$\text{fest: } V = 1 + 0,001070 t - 0,000055801 t^2 + 0,0000012237 t^3;$$

$$\text{flüssig: } V = 1,1656 + 0,001009 \delta, \text{ oder } \mathfrak{B} = 1 + 0,000866 \delta.$$

*Stearinsäure* (deren spec. Gew. bei 9 bis 11° dem des Wassers gleich ist) dehnt sich vor dem Schmelzen weniger aus, als Wachs, aber im Moment des Schmelzens (bei 70°) sehr stark, um 11,0 pC.; ihr Volum, das bei 0° = 1 gesetzt, ist bei 50° = 1,038, bei 60° = 1,054, bei 70° = 1,079 und wird durch Schmelzen bei der letzteren Temperatur zu 1,198. Genauer ist:

$$\text{fest: } V = 1 + 0,0013490 t - 0,000034007 t^2 + 0,00000044180 t^3;$$

$$\text{flüssig: } V = 1,1980 + 0,001009 \delta, \text{ oder } \mathfrak{B} = 1 + 0,000842 \delta.$$

Unreine (ölsäurehaltige), bei 58° schmelzende Stearinsäure dehnt sich in der Nähe ihres Schmelzpunktes etwas stärker aus, als reine bei denselben Temperaturen.

*Stearin* (aus Hammeltalg dargestellt). Es bestätigten sich die von Duffy (1) gemachten Angaben, daß das nach dem Erhitzen bis etwa 12° über den Schmelzpunkt erstarrte Stearin (die s. g. erste Modification) bei allmählichem Erwärmen vorübergehend schmilzt und in eine andere (die s. g. zweite) Modification von größerem spec. Gewicht übergeht, welche erst bei höherer Temperatur dauernd

Schmelzen;  
Volum-  
Änderung bei  
demselben.

schmilzt. Bei Kopp's Versuchen zeigte das Stearin, in der ersten Modification angewendet (wo es das spec. Gew. 0,987 bei 10° ergab), Ausdehnung bis zu 50°, wo es unter vorübergehender Schmelzung in die zweite Modification übergang, bei dieser Temperatur erhebliche Volumverminderung ( $2\frac{1}{4}$  p. C. betragend), über denselben wieder, in der zweiten Modification, rasche Zunahme des Volums in der Nähe des Schmelzpunctes (60°), und im Moment des Schmelzens Ausdehnung um 5,0 pC. Stearin vom Schmelzpunct 60° zeigt, das Volum bei 0° = 1 gesetzt, bei 50° in der ersten Modification das Volum 1,031, in die zweite übergegangen 1,008; das Volum vergrößert sich dann bis zum Schmelzpunct auf 1,076 und wird durch Schmelzen bei der letzteren Temperatur zu 1,129. — Genauer ist für die erste Modification (für  $t = 0$  bis 50°):

$V = 1 + 0,00030785 t + 0,0000061789 t^2$  (für 50° also = 1,0308),  
für die zweite Modification V bei 50° = 1,0076, bei 54°, 1  
= 1,0217, bei 57°, 5 = 1,0424, bei 60° = 1,0759;

flüssig:  $V = 1,1293 + 0,001038 \delta$ , oder  $\mathfrak{B} = 1 + 0,000919 \delta$ .

*Wasser* dehnt sich im Moment des Gefrierens um nahezu 10 pC. des Volums aus. 1,1 Vol. Eis geben 1 Vol. Wasser von 0°, das sich beim Erwärmen bis zu 4° zusammenzieht und hier 0,99988 Vol. erfüllt, bei weiterem Erwärmen aber sich ausdehnt, so daß sein Volum bei 100° 1,043 beträgt.

Wasserhaltige Salze hingegen dehnen sich im Moment des Schmelzens aus.

*Chlorcalcium*  $\text{CaCl} + 6 \text{HO}$  (Schmelzp. 29°; spec. Gew. 1,612 bei 10°, nach dem Schmelzen und Wiedererstarren), welches sich von 0 bis 20° im Verhältniß 1 zu 1,007, bis 29° auf 1,020 ausdehnt, vergrößert im Moment des Schmelzens sein Volum um 9,6 pC., so daß dasselbe bei 29° für den flüssigen Zustand 1,118 ist. Genauer sind die Volumänderungen angegeben durch die Formeln:

fest:  $V = 1 + 0,0006451 t - 0,00005877 t^2 + 0,000001906 t^3$ ;

flüssig:  $V = 1,1184 + 0,000490 \delta$ , oder  $\mathfrak{B} = 1 + 0,000438 \delta$ .

*Phosphors. Natron*,  $2 \text{ NaO}, \text{HO}, \text{PO}_3 + 24 \text{ HO}$  Schmelzen;  
Volum-  
änderung bei  
demselben.  
(Schmelzp.  $35^\circ$ , spec. Gew. 1,586 bei  $8^\circ$ , nach dem Schmelzen und Wiedererstarren). Es dehnt sich von  $0$  bis  $20^\circ$  im Verhältniß 1 zu 1,001, bis  $35^\circ$  auf 1,005 aus, und vergrößert im Moment des Schmelzens sein Volum um 5,1 pC., so daß dieses bei  $35^\circ$  für den flüssigen Zustand auf 1,056 wächst. Genauer ist:

fest:  $V = 1 + 0,000088089 t - 0,0000047099 t^2 + 0,00000017974 t^3$ ;

flüssig:  $V = 1,0559 + 0,000459 \delta$ , oder  $\mathfrak{B} = 1 + 0,000435 \delta$ .

*Unterschwoeflgs. Natron*,  $\text{NaO}, \text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{ HO}$  (Schmelzp.  $45^\circ$ , spec. Gew. 1,736 bei  $10^\circ$ , nach dem Schmelzen und Wiedererstarren). Es dehnt sich, das Volum bei  $0^\circ = 1$  gesetzt, im festen Zustand bei  $20^\circ$  auf 1,002, bei  $45^\circ$  auf 1,007 aus, und erleidet im Moment des Schmelzens eine Volumvergrößerung um 5,1 pC., so daß sein Volum bei  $45^\circ$  in dem flüssigen Zustand 1,058 ist. Die experimentalen Bestimmungen führten zu den Interpolationsformeln:  
fest:  $V = 1 + 0,00013241 t - 0,0000035618 t^2 + 0,000000088615 t^3$ ;  
flüssig:  $V = 1,0581 + 0,000458 \delta$ , oder  $\mathfrak{B} = 1 + 0,000428 \delta$ .

Rose's *leichtflüssige Metalllegirung* (aus 2 Th. Wismuth, 1 Th. Zinn und 1 Th. Blei bestehend; spec. Gew. 8,906 bei  $10^\circ$ ) dehnt sich beim Erwärmen von  $0^\circ$  auf  $59^\circ$  im Verhältniß von 1 zu 1,0027 aus, zieht sich aber bei weiterem Erwärmen zusammen, so daß das Volum bei  $82^\circ$  dem bei  $0^\circ$  wieder gleich ist und bei  $95^\circ$  vor dem Schmelzen nur 0,9947 beträgt; sie dehnt sich dann bei dem Schmelzen, zwischen  $95$  und  $98^\circ$ , um 1,55 pC. aus, so daß das Volum für letztere Temperatur zu 1,0101 wird. — Die für den festen Zustand beobachteten Volume werden gut wiedergegeben durch die Interpolationsformel:

$$V = 1 + 0,000067847 t - 0,0000018158 t^2 + 0,000000055807 t^3 - 0,0000000005256 t^4;$$

die für den flüssigen Zustand beobachteten (für  $\delta$  über  $98^\circ$ ) durch:

$$V = 1,01014 + 0,000448 \delta.$$

Daß die Rose'sche Metalllegirung bei zunehmender Erwärmung zuerst sich ausdehne, dann aber zusammen-



Schmelzen; ziehe, hatte bereits Erman (1) gefunden; doch war dieser Forscher zu dem Schluß gekommen, die Legirung dehne sich bis zu 44° aus, ziehe sich von 44 bis 69° zusammen und zeige bei höheren Temperaturen wieder Ausdehnung. Nach den Bestimmungen von Kopp zeigt die Legirung von 59° bis zu ihrem Schmelzpunct Zusammenziehung.

Billet (2) erinnert, schon früher ähnliche Untersuchungen ausgeführt zu haben (3), welche ihm für Phosphor und Schwefel Resultate ergaben, die mit den von Kopp gefundenen übereinstimmen. Für das Jod geben seine Versuche den mittleren Ausdehnungscoefficienten für 1° für den festen Zustand = 0,000235, für den flüssigen Zustand = 0,000856, den Ausdehnungscoefficient für den Moment des Schmelzens 0,1682. Das spec. Gew. des Jods ist nach ihm für den festen Zustand :

bei	40°,3	60°,0	79°,6	89°,8	107°,0
=	4,9178	4,886	4,857	4,841	4,825

für den flüssigen Zustand :

bei	107°,0	111°,7	124°,3	138°,5	151°,0	170°,0
=	4,004	3,988	3,944	3,918	3,866	3,796.

Nach Billet zeigen auch Brom, Kalium, Natrium, Blei, Wismuth, Zinn und Quecksilber Ausdehnung bei dem Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand.

J. Bouis (4) hat eine Abhandlung über Schmelzen und Erstarren veröffentlicht. Er bespricht das Unsichere, welches darin liegen kann, daß manchmal die Erstarrungstemperatur einer geschmolzenen Substanz als identisch mit dem Schmelzpunct derselben betrachtet wird, da bekanntlich sich viele Substanzen unter ihren Schmelzpunct, ohne zu erstarren, abkühlen lassen. Desungeachtet glaubt er, die Erstarrungstemperatur (und zwar diejenige, bei welcher das Erstarren beginne; nicht etwa die höhere und mit dem

(1) Pogg. Ann. IX, 557. — (2) Instit. 1856, 292. — (3) Thèse de chimie, soutenue devant la Faculté des sciences de Paris, 1845. — (4) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 152.

Schmelzpunct allerdings gewöhnlich identische, welche sich während des Erstarrens einige Zeit constant erhält) als eine schärfer zu bestimmende Eigenschaft der Körper betrachten zu dürfen, wie den Schmelzpunct. Man kann sich somit nicht wundern, daß die Resultate seiner Versuche, wo die Erstarrungstemperaturen bestimmt wurden, mit Vielem im Widerspruch stehen, was aus Beobachtungen der Schmelzpuncte gefolgert wurde. Bouis konnte z. B. für das Stearin die Existenz der verschiedenen Modificationen, welche Duffy (1) aufgefunden, nicht wahrnehmen. Die Erniedrigungen des Schmelzpuncts bei Mischungen fetter Säuren, welche namentlich Heintz (2) festgestellt hatte, glaubt er auch nicht anerkennen zu dürfen. Es beweist dieses indess vorzugsweise, was auch schon früher bekannt war, daß die Bestimmung der Erstarrungstemperatur, namentlich wie sie Bouis ausführt, etwas Unsicheres ist. — Bouis bespricht noch die Volumänderungen, welche bei dem Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand, namentlich bei fetten Körpern, stattfinden, ohne indessen irgendwie zu bestimmten Resultaten zu gelangen.

Schmelzen.

H. Kopp (3) hat für mehrere von ihm schon vor längerer Zeit (4) wahrgenommene Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Siedepunct bei organischen Verbindungen die Beweise vollständiger zusammengestellt, welche sich namentlich in den letzten Jahren in größerer Anzahl ergeben haben. Ausgehend von den bereits früher erkannten Sätzen, daß 1) eine im Vergleich zu dem Weingeist  $C_4H_4O_3 \times C_2H_2$  mehr oder weniger in ihrer Formel enthaltende Alkoholart um  $x \cdot 19^\circ$  höher oder niedriger siedet, als der Weingeist ( $78^\circ$ ), 2) der Siedepunct einer Säure  $C_nH_nO_4$  um  $40^\circ$  höher liegt als der der entsprechenden Alkoholart  $C_nH_{n+2}O_3$ , und 3) eine Aetherart  $C_nH_nO_4$  um

Sieden;  
Beziehungen  
zwischen  
Zusammensetzung und  
Siedepunct.

(1) Jahresber. f. 1852, 507; vgl. S. 43 f. dieses Jahresberichts. —

(2) Jahresber. f. 1854, 458. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 2. 330. —

(4) Ann. Ch. Pharm. XLI, 79. 169; L, 128; LV, 166.

Sieden;  
Beziehungen  
zwischen  
Zusammen-  
setzung und  
Siedepunct.

82° niedriger siedet als die isomere Säure  $C_nH_nO_4$  — berechnet er folgende Siedepunctstabelle für die Alkohole  $C_nH_{n+2}O_2$ , die Säuren  $C_nH_nO_4$  und die Aether  $C_nH_nO_4$  :

Alkohole	Theoret. Siedep.	Säuren	Theoret. Siedep.	Aether	Theoret. Siedep.
$C_2H_6O_2$	59°	$C_2H_4O_4$	99°	$C_2H_4O_4$	86°
$C_3H_8O_2$	78	$C_3H_6O_4$	118	$C_3H_6O_4$	55
$C_4H_{10}O_2$	97	$C_4H_8O_4$	137	$C_4H_8O_4$	74
$C_5H_{12}O_2$	116	$C_5H_{10}O_4$	156	$C_5H_{10}O_4$	93
$C_6H_{14}O_2$	135	$C_6H_{12}O_4$	175	$C_6H_{12}O_4$	112
$C_7H_{16}O_2$	154	$C_7H_{14}O_4$	194	$C_7H_{14}O_4$	131
$C_8H_{18}O_2$	173	$C_8H_{16}O_4$	213	$C_8H_{16}O_4$	150
$C_9H_{20}O_2$	192	$C_9H_{18}O_4$	232	$C_9H_{18}O_4$	169
$C_{10}H_{22}O_2$	211	$C_{10}H_{20}O_4$	251	$C_{10}H_{20}O_4$	188
$C_{11}H_{24}O_2$	230	$C_{11}H_{22}O_4$	270	$C_{11}H_{22}O_4$	207
$C_{12}H_{26}O_2$	249	$C_{12}H_{24}O_4$	289	$C_{12}H_{24}O_4$	226
$C_{13}H_{28}O_2$	268	$C_{13}H_{26}O_4$	308	$C_{13}H_{26}O_4$	245
$C_{14}H_{30}O_2$	287	$C_{14}H_{28}O_4$	327	$C_{14}H_{28}O_4$	264
$C_{15}H_{32}O_2$	306	$C_{15}H_{30}O_4$	346	$C_{15}H_{30}O_4$	283
$C_{16}H_{34}O_2$	325	$C_{16}H_{32}O_4$	365	$C_{16}H_{32}O_4$	302
$C_{17}H_{36}O_2$	344	$C_{17}H_{34}O_4$	384	$C_{17}H_{34}O_4$	

Er zeigt durch Vergleichung dieser berechneten Siedepunkte mit einer grossen Zahl von Beobachtungen, eine wie nahe Uebereinstimmung zwischen den letzteren und den ersteren statt hat.

Die aus der obigen Tabelle hervorgehende Differenz der Siedepunkte zwischen einer Alkoholart und der entsprechenden Säure (40°), einer Säure und ihrer Methylätherart (63°) und einer Säure und ihrer Aethylätherart (44°) findet sich auch noch bei Verbindungen wieder, welche nicht in die obigen Reihen gehören, so z. B. bei der Benzoësäure und ihren Derivaten, bei der Zimmtsäure u. a. — Es ergab sich, dafs jede Alkoholart, jede Säure oder jede Aetherart, welche im Vergleich mit einer in der obigen Tabelle enthaltenen  $x$  C mehr oder weniger enthält, um  $x \cdot 14,5$  höher oder niedriger siedet; und dafs jede solche Verbindung, welche im Vergleich mit einer analogen in der obigen Tabelle enthaltenen  $x$  H mehr oder weniger enthält, um  $x \cdot 5$  niedriger oder höher siedet. So siedet z. B. das benzoës. Aethyl  $C_{18}H_{16}O_4$  (Siedep. 209°) um  $8 \cdot 14,5 = 116$ ° höher als die Aetherart  $C_{10}H_{10}O_4$ , und

um  $8 \cdot 5 = 40^\circ$  höher als die Aetherart  $C_{18}H_{18}O_4$ . So siedet das zimmt. Methyl  $C_{20}H_{10}O_4$  um  $10 \cdot 14,5 = 145^\circ$  höher als die Aetherart  $C_{10}H_{10}O_4$ , und um  $10 \cdot 5 = 50^\circ$  höher als die Aetherart  $C_{20}H_{20}O_4$ . Die Angelicasäure  $C_{10}H_8O_4$  siedet nahezu um  $2 \cdot 14,5 = 29^\circ$  höher als die Säure  $C_8H_8O_4$ , und um  $2 \cdot 5 = 10^\circ$  höher als die Säure  $C_{10}H_{10}O_4$ . Das Phenol  $C_{12}H_6O_2$  siedet nahezu um  $8 \cdot 14,5 = 116^\circ$  höher als die Alkoholart  $C_4H_6O_2$ , und um  $8 \cdot 5 = 40^\circ$  höher als die Alkoholart  $C_{12}H_{14}O_2$ .

Sieden;  
Beziehungen  
zwischen  
Zusammen-  
setzung und  
Siedepunct.

Dafür, daß gleicher Zusammensetzungs-differenz häufig gleiche Differenz der Siedepuncte entspreche, führt Kopp namentlich noch zahlreiche Beispiele an durch Vergleichung entsprechender Verbindungen der Valeriansäure und der Benzoësäure, und entsprechender Verbindungen des Amyls und des Benzyls. Die benzoës. und Benzyl-Verbindungen enthalten 4 C mehr und 4 H weniger in ihren Formeln, als die entsprechenden valerians. und Amyl-Verbindungen, und in einer grossen Zahl von Vergleichen zeigt sich, daß erstere um nahezu gleichviel, um  $78^\circ$ , höher siedend als letztere.

Kopp weist noch an zahlreichen anderen Gruppen ähnlicher Verbindungen, als den im Vorhergehenden genannten, nach, daß der Zusammensetzungs-differenz  $x \cdot C_2H_2$  sehr häufig die Zusammensetzungs-differenz  $x \cdot 19^\circ$  entspricht. Er bespricht dann die Fälle, wo sich diese Beziehung zwischen Zusammensetzungs-differenz und Siedepuncts-differenz nicht zeigt. Bei den flüchtigen organischen Basen scheint im Allgemeinen diese Beziehung nicht stattzufinden, wenn man, ohne genauere Rücksicht auf den chemischen Character der einzelnen Basen, die Zusammensetzung und die Siedepuncte derselben vergleicht; nach Kopp tritt indessen doch jene Beziehung in sehr vielen Fällen hervor, wenn man nur Basen von demselben chemischen Character, — z. B. nur Amidbasen unter einander, oder nur Imidbasen, oder nur Nitrilbasen unter einander — vergleicht, und er glaubt, daß eine genauere Untersuchung der Sie-

Sieden;  
Beziehungen  
zwischen  
Zusammen-  
setzung und  
Siedepunct.

depuncte der organischen Basen dazu führen werde, daß man bei diesen Substanzen den Siedepunct als ein Hilfsmittel zur Entscheidung benutzen könne, welcher Klasse von Basen eine Substanz von bestimmter chemischer Zusammensetzung angehöre. Bei einigen andern Klassen chemisch ähnlicher Substanzen entspricht indess bestimmt der Zusammensetzungsdifferenz  $\times C_2H_2$  eine andere Siedepunctsdifferenz als  $\times 19^\circ$ ; eine grössere z. B. bei den dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffen (etwa  $\times 22^\circ,5$ ), den Alkoholradicalen im freien Zustand (etwa  $\times 23^\circ$ ), den Chlor-, Brom- und Jodverbindungen der Alkoholradicale (wo die Siedepunctsdifferenz noch etwas grösser zu sein scheint); eine kleinere z. B. bei den der wasserfreien Essigsäure homologen wasserfreien Säuren (etwa  $\times 13^\circ$ ), den Aetherarten der Oxalsäure und der Kohlensäure, und mehreren andern Reihen homologer Verbindungen. Kopp macht darauf aufmerksam, daß auch bei der Vergleichung derselben Substanzen die Differenz der Siedepuncte eine mit dem Druck, unter welchem das Sieden stattfindet, sich ändernde Gröfse ist, und daß man für diejenigen analogen Verbindungen, welche für die Zusammensetzungsdifferenz  $C_2H_2$  unter dem gewöhnlichen Luftdruck nicht die sonst so häufig vorkommende Siedepunctsdifferenz  $19^\circ$  ergeben, wohl erwarten kann, daß sie dieselbe unter einem andern Druck allerdings ergeben würden. — Aus zahlreichen Vergleichen von Siedepuncten, bezüglich deren wir auf die Abhandlung selbst verweisen, zieht er die Schlufsfolgerungen: 1) bei homologen Verbindungen, welche derselben Reihe angehören, zeige sich im Allgemeinen die Siedepunctsdifferenz der Zusammensetzungsdifferenz proportional; und 2) die der Zusammensetzungsdifferenz  $C_2H_2$  entsprechende Siedepunctsdifferenz sei in sehr vielen Verbindungsreihen gleich grofs und  $= 19^\circ$  zu setzen, bei einigen andern Reihen aber ergebe sie, wenn alle Siedepuncte für den gewöhnlichen mittleren Luftdruck verglichen werden, sich etwas verschieden, bei einzelnen gröfser, bei andern kleiner.

J. W. Lubbock (1) hat, entnommen aus seinem Werke <sup>Spannkraft der Dämpfe.</sup> über die Wärme der Dämpfe, folgende Formel für die Abhängigkeit der Dampfspannung von der Temperatur mitgetheilt :

$$\log p = \frac{1}{\beta} \log E + \frac{1}{\beta} \log \left\{ 1 + \frac{F}{\tau} \right\}$$

worin  $p$  die Spannkraft,  $\tau$  die Temperatur, vom absoluten Nullpunct aus gezählt,  $\beta$ ,  $E$  und  $F$  constante, aus den Beobachtungsergebnissen abzuleitende Größen bedeuten und wobei noch zu bemerken ist, daß  $F$  der absoluten Siedetemperatur der betreffenden Flüssigkeit proportional ist. Mit Zugrundelegung dreier Beobachtungen Regnault's, welche auch Rankine (2) zur Constantenbestimmung seiner Formel benutzte, wird obiger Ausdruck, wenn die Spannung in Millimetern, die Temperaturen in Celsius'schen Graden genommen und der absolute Nullpunct auf  $-274^{\circ}\text{C}$ . festgesetzt wird, für Wasserdämpfe :

$$\log p = 7,96295 + 45,64125 \log \left\{ 1 - \frac{84,58462}{\tau} \right\}$$

Rankine (3) bemerkt bezüglich der von Lubbock angedeuteten Aehnlichkeit obiger Formel mit der in Rankine's mechanischer Wärmetheorie publicirten, welche sich noch etwas besser an Regnault's Beobachtungen anschließt, daß die seinige nicht unmittelbar durch theoretische Schlussfolgerungen gefunden sei, zudem eine unbegrenzte Zahl von Constanten einschliesse, so daß Lubbock das Verdienst gebühre, zuerst eine Formel mit nur drei Constanten auf theoretischem Wege abgeleitet zu haben. Andere aus der Theorie abgeleitete Formeln für die Spannkraft der Dämpfe, welche, wie die von Holtzmann, nur zwei Glieder einschließen, bezeichnet Rankine nur als erste Annäherungen.

Connell (4) beschreibt Verbesserungen, welche er

(1) Phil. Mag. [4] IX, 25. — (2) Edinb. Trans. XX, Part I; vgl. Jahresber. f. 1854, 68. — (3) Phil. Mag. [4] X, 255. 334. — (4) Phil. Mag. [4] X, 393; vgl. auch Jahresber. f. 1854, 71.

an seinem nach Daniell's Princip eingerichteten Hygrometer angebracht hat und welche dasselbe der vollkommeneren Form des nach gleichem Princip construirten Regnault'schen Hygrometers (1) näher bringen.

Neue Form  
von Dampf-  
maschinen.

Seguin (2) beschreibt eine neue Form von Dampfmaschinen, deren Betrieb unter fortwährend erneuerter Anwendung eines identischen Dampfquantums geschehen soll. Er glaubt einen höheren Nutzeffect zu erzielen, als bei allen bis jetzt gebräuchlichen Formen von Dampfmaschinen. Wir gehen auf die Beschreibung nicht näher ein, weil die Maschine noch nicht vollendet, viel weniger einer Probe unterworfen worden ist.

Mit Bezug auf Seguin's Publication theilt W. Siemens (3) mit, dafs er schon seit geraumer Zeit mit der Erbauung einer Maschine beschäftigt sei, worin dieselbe Dampfmenge dadurch arbeite, dafs sie abwechselnd in den gesättigten und in den überhitzten Zustand versetzt werde, und dafs er kleinere Maschinen dieser Art schon seit Monaten im Gange habe, welche den bedeutenden Gewinn an öconomischem Effect, der mit diesem System erreicht werden könne, unwiderleglich bewiesen.

Vives (4) hat der französischen Academie den Plan zu einer neuen Dampfmaschine vorgelegt, und die Vorzüge seines Systems vor älteren erörtert.

Wärme-  
leitung.

Eine Mittheilung Ménabréa's (5) betrifft die analytische Theorie der Fortpflanzung der Wärme in festen Körpern.

Wärme-  
leitung in  
Metallen.

Wiedemann (6) hat, wie es scheint veranlaßt durch

(1) Ann. ch. phys. [3] XV, 129. — (2) Compt. rend. XL, 5; Instit. 1855, 20; vergl. J. pr. Chem. LXV, 92, wo Marx ausserdem zur Vergleichung noch eine calorische Maschine von Parkinson und Crofsley beschreibt. — (3) Compt. rend. XL, 309. Eine ausführliche Beschreibung dieser Maschine sammt Abbildung enthält Cosmos VII, 311; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 241. — (4) Compt. rend. XL, 583. — (5) Compt. rend. XL, 1229. — (6) Pogg. Ann. XCV, 387; Phil. Mag. [4] X, 393; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] XLV, 377; Arch. ph. nat. XXXI, 40.

die in einem früheren Berichte (1) mitgetheilten Resultate einer Untersuchung von Gore über die Wärmeleitungsfähigkeit der Metalle, das Wärmeleitungsvermögen des Zinks untersucht, sowie auch die Frage zu entscheiden versucht, ob beim Uebergang der Wärme von einem Metalle zum andern ein Unterschied dadurch bedingt werde, daß die Wärme das einmal vom besseren zum schlechteren Leiter, das anderemal in umgekehrtem Sinne sich bewege. Nach Gore sollte das Zink in der Scale der Leiter der Electricität relativ höher stehen, als in der für Wärme, während Wiedemann und Franz (2) in ihrer gemeinschaftlichen Untersuchung über die Wärmeleitung in Metallen gleiche Reihenfolge bezüglich der Leitfähigkeit für Wärme und für Electricität gefunden hatten. Nach derselben Methode der Beobachtung fand nun der erstere der beiden genannten Forscher, daß, die Leitfähigkeit des Silbers zu 100 angenommen, die des Zinks für Wärme = 19 sei, während sie für Electricität nach Becquerel = 24, also nicht sehr abweichend von jener ist.

Als Wiedemann nach der nämlichen Methode, welche bei Bestimmung der Leitfähigkeit angewendet worden war (nämlich mittelst unmittelbaren Aufsetzens des Thermoelements auf verschiedene Stellen der wärmeleitenden Stäbe), die Frage zu entscheiden suchte, ob die Wärme beim Uebergang vom einem Leiter zum andern einen Widerstand erfahre (3), fand er an Stäben aus Kupfer-Neusilber, Kupfer-Eisen, Silber-Eisen, Kupfer-Kupfer, Messing-Silber, welche an ihren ebenen Querschnitten mit einer dünnen Schichte Loth verbunden waren, in der That einen Widerstand für den Uebergang der Wärme vom besseren zum schlechteren Leiter, während beim Uebergang in gleichartige oder besser leitende Metalle ein solcher nicht vorhanden war. Dieses Resultat erklärt Wiedemann aus einer Störungsursache,

(1) Jahresber. f. 1853, 85. — (2) Jahresber. f. 1853, 86 bis 92. —

(3) Jahresber. f. 1853, 86.



Wärme-  
leitung in  
Metallen.

welche er in einer zweiten Versuchsreihe vermied. Die Metalle geben nämlich vermöge ihrer verschiedenen spec. Wärme und ihres ungleichen Wärmeleitungsvermögens selbst in gleichen Zeiten ungleiche Wärmemengen an das Thermoelement ab, und ein relativ schlechtleitender Stab von geringerer spec. Wärme giebt sich somit scheinbar als ein weniger erwärmter zu erkennen. Wiedemann nahm daher zur Entscheidung der berührten Frage zu dem Mittel seine Zuflucht, welches er bei der Bestimmung der Wärmeleitungsfähigkeit absichtlich umgangen hatte, um den gleichmäßigen Wärmeabfluss nicht zu stören; er brachte in gleichen Abständen Löcher von 0<sup>mm</sup>,9 Weite und 8<sup>mm</sup> Tiefe in den Metallstäben an, füllte sie mit Oel und tauchte das nadelförmige Thermoelement aus Eisen- und Neusilberdraht, welches bis auf die äußerste Spitze in eine von Kühlwasser umgebene Glasröhre eingekittet war, in diese Oelbehälter ein. Indem er auf diese Weise die Verbindungen Kupfer-Wismuth, Zink-Wismuth, Kupfer-Eisen, Zinn-Eisen, Eisen-Eisen, Eisen-Kupfer untersuchte, fand er, daß der Wärmeabfall vom besseren zum schlechteren Leiter entweder völlig Null, oder so klein war, daß er die Grenzen der Beobachtungsfehler nicht überschritt. Ein solcher Wärmeabfall trat aber sehr merklich wieder auf, wenn die verschiedenartigen Metallstäbe an ihren Berührungsflächen entweder nicht gut aufeinander abgeschliffen, oder gar durch eine dünne Schichte Papier getrennt waren.

Leitungsver-  
mögen  
des Wismuths  
für Wärme  
und  
Electricität.

Matteucci (1) stellte sich Stäbe von Wismuth dar, deren einige die Hauptspaltungsrichtung parallel, die andern rechtwinkelig zur Länge der Stäbe enthielten; die ersteren nennt er, mit Rücksicht auf die Stellung, welche sie zwischen den Magnetpolen annehmen, äquatoriale, die letzteren axiale Stäbe. Mit einem Differenzialgalvanometer fand er, daß das electriche Leitungsvermögen beider Arten

(1) Cimento I, 26; Ann. ch. phys. [8] XLIII, 467; Compt. rend. XL, 541; Instüt. 1855, 86; Arch. ph. nat. XXVIII, 321.

von Stäben ungleich sei. Bei den axialen verhielt es sich zu dem des Kupfers wie 1 : 57,2; bei den äquatorialen wie 1 : 48,9; das Leitungsvermögen der axialen Stäbe also zu dem der äquatorialen wie 1 : 1,16. (1) Der genannte Forscher überzog sodann die Stäbe mit dünner Wachsschichte, um ihr Wärmeleitungsvermögen zu untersuchen; auch dieses erwies sich bei den äquatorialen Stäben größer, als bei den axialen. Durch Zusammen-drückung werden in der Masse des Wismuths nach den Erfahrungen Matteucci's ähnliche Unterschiede bezüglich des Leitungsvermögens für Electricität und Wärme hervorgerufen, wie durch die orientirte Krystallisation. Im Sinne der Compression leitet das Metall am Besten (2).

Leitungsver-  
mögen des  
Wismuths für  
Wärme und  
Electricität.

Senarmont hatte bekanntlich gefunden, daß die Wärme im Kalkspath am leichtesten in der Richtung der Hauptaxe geleitet wird, welche zugleich die Richtung der stärksten magnetischen Induction ist. Um zu finden, ob diese beiden Eigenschaften sich nothwendig begleiten, hat Tyndall (3) den Gyps untersucht. Bei diesem Körper jedoch ist die Richtung der besten Wärmeleitung diejenige der schwächsten magnetischen Induction.

Wärme-  
leitung in  
Gyps.

Ueber die Diathermanität einiger Gasarten und ge-färbten Flüssigkeiten sind von R. Franz (4) Versuche an- gestellt worden. Die Methode bedarf keiner besondern Beschreibung, da sie nichts wesentlich Neues enthielt. Als Wärmequelle diente eine Argand'sche Lampe mit para- bolischem Spiegel. Die Gase waren in Röhren von 452mm und 900mm Länge eingefüllt, welche an beiden Enden mit Spiegelplatten geschlossen waren, die gefärbten Flüssig- keiten in cubische Flaschen, deren zwei gegenüberliegende

Wärmestrah-  
lung. Dia-  
thermanität  
von Gasarten  
und gefärb-  
ten Flüssig-  
keiten.

(1) Nach einer etwas abgeänderten Methode fand Matteucci genau dasselbe Resultat (Cimento I, 187; Compt. rend. XL, 918; Instit. 1855, 158; Arch. ph. nat. XXIX, 145). -- (2) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 104. -- (3) Instit. 1855, 883. -- (4) Pogg. Ann. XCIV, 387; im Ann. Arch. ph. nat. [4] XXIX, 244; Ann. ch. phys. [3] XLVI, 111.

Diathermanität von Gasarten und gefärbten Flüssigkeiten.

Durchbohrungen gleichfalls mit Spiegelplatten von 63<sup>mm</sup> innerem Abstand geschlossen waren. Bezüglich der bei den Versuchen zu beobachtenden Vorsichtsmafsregeln verweisen wir auf die Abhandlung. Die für die verschiedenen Gase erhaltenen Mittelzahlen der durchgehenden Wärmemengen waren folgende :

Luftverdünnter Raum	. . .	100,0
Wasserstoffgas	. . .	97,4
Atmosphärische Luft	. . .	97,0
Chlor	. . .	91,7
Salpetrige Säure	. . .	89,5
Bromdämpfe	. . .	80,1

Versuche mit Joddämpfen gaben wenigstens entschieden das Resultat, dafs dieselben weit weniger diatherman sind, als die übrigen untersuchten Gase und Dämpfe.

Folgendes sind die Ergebnisse, welche mit gefärbten Flüssigkeiten und Salzlösungen erhalten wurden :

Farblos	a)	Destillirtes Wasser	. . . . .	100,00
	b)	Chlornatriumlösung	. . . . .	111,00
Orangeroth	c)	Lösung von saurem chroms. Kali	. . . . .	96,20
	d)	800 Grm. Wasser mit 8 Tropfen Rhodankaliumlösung und 3 Tropfen Eisenchloridlösung	. . . . .	91,32
	e)	800 Grm. Wasser mit je 5 Tropfen beider Lösungen	. . . . .	88,13
Gelb	f)	Lösung von chroms. Kali	. . . . .	88,13
Roth	g)	800 Grm. Wasser mit je 10 Tropfen der beiden obigen Lösungen	. . . . .	80,08
	h)	800 Grm. Wasser mit je 20 Tropfen beider Lösungen	. . . . .	78,58
Blau	i)	800 Grm. Wasser mit 10 Tropfen Kupfervitriollösung	. . . . .	77,14
Grün	k)	Lösung von oxals. Chromoxydkali	. . . . .	73,22
Blau	l)	Mischung von Wasser mit 1 pC. Indigolösung	. . . . .	72,84
	m)	Mischung von Wasser mit 10 pC. Indigolösung	. . . . .	53,86
Grün	n)	800 Grm. Wasser mit 10 Tropfen Chlorkupferlösung	. . . . .	51,39
	o)	800 Grm. Wasser mit 20 Tropfen Schwefelkupferlösung in Eiweifs	. . . . .	33,74
	p)	Mischung von Wasser mit 10 pC. Eisenvitriollösung	. . . . .	31,34
	q)	800 Grm. Wasser mit 80 Tropfen Schwefelkupferlösung in Eiweifs	. . . . .	17,45

	r)	300 Grm. Wasser mit 30 Tropfen Chlor-		
		kupferlösung . . . . .	17,45	Diathermanität von Gas-
Grün	s)	Mischung von Wasser mit 10 pC. Eisenvitriol-		arten und ge-
		lösung . . . . .	8,56	färbten Flüssig-
Blau	t)	300 Grm. Wasser mit 1 Tropfen Eisenchlorid-		keiten.
		lösung und 2 Tropfen Kaliumeisencyanidlösung	6,06	
Grün	u)	Lösung von Eisenvitriol (concentrirt bei 12° C.)	4,55	
Blau	v)	Mischung von Wasser mit 10 pC. Kupfer-		
		vitriollösung . . . . .	4,22	
	w)	Lösung von Kupfervitriol (concentrirt bei 12° C.)	0,00	
Grün	x)	Dunkelgrüne Mischung von Wasser mit Schwe-		
		felkupferlösung in Eiweiß . . . . .	0,00	

Im Allgemeinen macht sich ein Zusammenhang zwischen der Farbe und Diathermanität insofern bemerkbar, als die Flüssigkeiten, welche das Roth des Spectrums durchlassen, am meisten diatherman erscheinen, und dafs sie diese Eigenschaft um so weniger besitzen, je mehr sich die durchgelassenen Spectralfarben vom Roth entfernen. Die Lichtabsorption durch einige der oben angeführten Flüssigkeiten hatte schon J. Müller (1) untersucht; Franz fand dessen Angaben bestätigt und untersuchte nach der nämlichen Methode die übrigen Flüssigkeiten. Wir setzen die Resultate mit Beziehung auf die oben den Lösungen beigesetzten Buchstaben hierher. Wo die Farben einfach genannt sind, sind es die von der Flüssigkeit absorbirten.

- c) Violett, Indigo, Blau, fast alles Grün.
- d) Violett, Indigo, Blau, das meiste Grün.
- e) Violett, Indigo, Blau, Grün.
- f) Violett, Indigo, Blau, Grün.
- g) Violett, Indigo, Blau, Grün, das meiste Gelb.
- h) alle Farben ausser Roth.
- i) alle Farben ausser Blau und Roth.
- j) und m) alle Farben ausser Blau nebst dessen angrenzenden Farbenübergängen und einem Stück des Roth.
- r) die äufserste Grenze des Roth.
- t) Roth und die Grenze des Orange.
- u) zeigt das Spectrum unverändert, nur um Weniges schwächer als reines Wasser.
- v) äufserstes Roth.
- w) Roth, Orange, Gelb bis zur Grenze des Grün.

(1) Pogg. Ann. LXXII, 76.

Diathermanität von Gasarten und gefärbten Flüssigkeiten.

Die Diathermanität von *Tinctura chamomillae*, welche aus dem Lichtspectrum Blau, Indigo und Violett und einen Strich des Rothen absorbiert, konnte nur mit der des Alkohols (Franz wandte Weingeist von 70 pC. nach Tralles an) verglichen werden. Es ergaben sich folgende Ablenkungen :

Wasser		Alkohol		Tinctura chamomillae
100	:	129,7	:	112,4
oder 77,03	:	100	:	86,58

wonach die Diathermanität des Wassers zu derjenigen des Weingeistes von 70 pC. sich verhält wie 14,3 : 11. Melloni fand für absoluten Alkohol das Verhältniß 15 : 11.

Beobachtung der Lufttemperatur.

Von Renou (1) und Viard (2) sind Vorschläge gemacht worden, welche auf eine genauere Beobachtung der Lufttemperatur abzielen, als diese, den beiden genannten Physikern zufolge, an Thermometern der gewöhnlichen Einrichtung und Aufstellung möglich ist. Beide Vorschläge haben das miteinander gemein, daß die Thermometer mit mehrfacher Hülle umgeben werden sollen, um sie vor jeder localen Wärmeeinwirkung zu schützen, und daß ein constanter Luftstrom so durch die Hüllen geleitet werden soll, daß er das Gefäß des Thermometers umspült. Renou leitet diesen Strom durch Rotation oder Aspiration, Viard durch den Zug einer Lampe ein. Letzterer hat durch zahlreiche Controlversuche die Zuverlässigkeit seiner Vorrichtung dargethan.

Temperatur des Bodens mit oder ohne Schneedecke.

Rozet (3) hat vergleichende Beobachtungen über die Temperatur der Luft und des Bodens mit oder ohne Schneedecke angestellt. Die folgende Tabelle enthält die gleichzeitigen Angaben eines Thermometers, welches unter der Schneedecke angebracht war, eines zweiten, welches

(1) Compt. rend. XL, 1083; Instit. 1855, 166; Arch. ph. nat. XXIX, 337. — (2) Compt. rend. XL, 1110 u. 1265; Instit. 1855, 176 u. 213; Arch. ph. nat. XXIX, 340. — (3) Compt. rend. XL, 298; Instit. 1855, 55.

in eine kleine Vertiefung des Bodens gelegt war, nachdem man diesen von Schnee entblößt hatte, und eines dritten in freier Luft :

der Luft	Temperatur	
	des Bodens unter dem Schnee	des entblößten Bodens
— 1°,0	— 0°,0	— 0°,0
— 2°,0	— 0°,5	— 1°,5
— 3°,0	— 0°,5	— 1°,5
— 4°,0	— 1°,0	— 2°,0
— 4°,5	— 1°,5	— 2°,5
— 6°,0	— 2°,5	— 2°,5
— 6°,5	— 2°,0	— 3°,0

Temperatur  
des Bodens  
mit oder ohne  
Schneedecke.

Der freie Boden war um 1° kälter als der schneebedeckte. Dafs die Temperatur unter der Schneehülle gleichzeitig mit derjenigen der Luft, wenn auch in viel geringerem Grade sank, beweist das Leitungsvermögen der Schneedecke für die Wärme. — Beobachtungen bezüglich derselben Frage sind von Légrand (1) zu Montpellier angestellt worden.

Maschke (2) hat Beobachtungen über Grundeisbildung an der Nogat und der Oder angestellt, welche zu beweisen scheinen, dafs jener Vorgang einer Reifbildung unter Wasser zu vergleichen ist, da sich herausstellte, dafs die Grundeisbildung in Wasser von 0° nur dann in beträchtlicher Stärke eintrat, wenn bei heiterem Himmel die über dem Wasser befindliche Luft mehrere Grade unter den Gefrierpunkt erkaltet war, so dafs ein Wärmeverlust durch Strahlung die am Grunde des Wassers befindlichen Gegenstände zur Eisbildung geeignet machen konnte. Gegen die Gay-Lussac'sche Theorie, wonach das Grundeis ursprünglich an der Oberfläche gebildet und nur durch die Strömung auf den Boden hinabgerissen würde, sprach der Umstand, dafs vor der Grundeisbildung niemals Eistheilchen im Wasser wahrgenommen wurden, sondern diese aus der Loslösung

Bildung des  
Grundeises.

(1) Instit. 1855, 159. — (2) Pogg. Ann. XCV, 226.

**Bildung des Grundeises.** der vom Grunde aus anwachsenden Eisbündel herstammten.

Zur Widerlegung der Horner'schen Theorie, wonach die Gegenstände am Boden, ähnlich wie kantige und spitze Körper in gesättigten Salzlösungen, Ausgangspuncte der Krystallisation bilden sollen, hat Maschke besondere Versuche angestellt, welche zeigten, daß auch in Wasser von 0° an spitzen Steinen und dergl. keine Eisbildung eintrat, wenn die Bedingungen einer kräftigen Strahlung nicht vorhanden waren. Es scheint hiernach, daß die Strahlungstheorie, welche nach einer Mittheilung Arago's zuerst von Mac-Keever aufgestellt worden ist, den Vorzug verdiene.

**Temperatur der Quellen.**

Röslhuber (1) hat vom Herbst 1853 bis 1854 die Temperatur von fünf Quellen zu Kremsmünster gemessen und seine Resultate mit denjenigen verglichen, welche Koller an drei jener Quellen vom Frühjahr 1834 bis 1835 erhalten hatte. Die mittlere Jahrestemperatur der Quellen stellte sich in der ersten Beobachtungsreihe um 0°,71, in der zweiten 1°,71 höher heraus, als diejenige der Luft. Die Aenderungen in den Monatsmitteln sind nur äußerst gering, doch erkennt man deutlich, daß die Maxima und Minima in den Quellen mindestens einen Monat später eintreten, als in der Luft.

**Bewegungslehre. Molecularkräfte.**

Saint-Venant (2) hat in einer theoretischen Abhandlung über die Molecularkräfte gezeigt, daß es unmöglich sein würde, die Erscheinungen der Cohäsion, der Elasticität der Wärme, sowie alle diejenigen, welche auf Schwingungsbewegung beruhen, aus der Annahme von anziehenden Kräften allein, welche zwischen den materiellen und den Aethermoleculen thätig wären, zu erklären, daß es da-

(1) Wien. Acad. Ber. XIV, 385. — (2) Instit. 1855, 440.

gegen, nach einer schon von Newton angedeuteten Hypothese, wohl gelingen könnte, alle Erscheinungen, auch die der Gravitation und der Anziehung überhaupt, aus der Annahme einer abstossenden Kraft allein abzuleiten. Die Anziehung würde dann eine Folge des Aetherdruckes sein, indem zwei in gewissem Abstände befindliche ponderable Körper durch ihre Repulsivkraft gegen den Aether diesen in dem zwischen ihnen befindlichen Raume mit der Summe ihrer Wirkung verdünnten, so daß der Druck dieser höchst elastischen Flüssigkeit auf der ihrer Verbindungsrichtung abgewendeten Seite überwiegen müßte. Um zu zeigen, wie so mächtige Wirkungen, wie man sie der Attractionskraft zuschreibt, allein durch solchen Druck erklärt werden könnten, stellt Saint-Venant eine Rechnung an, woraus, unter der Voraussetzung, daß das Verhältniß zwischen dem Elasticitätscoefficient und dem Druck beim Aether eben so groß sei, als bei der atmosphärischen Luft, folgt, daß der Aether, auch wenn er 100000 mal dünner wäre, als die Luft, einen 10670000 mal größeren Druck ausüben müßte.

Wollte man aber die beiden Kräfte der Anziehung und Abstossung den Moleculen gleichzeitig beilegen, so zeigt Saint-Venant weiter, daß, um die Ausdehnung der Körper durch die Wärme (diese als Schwingungsbewegung der Moleculé gedacht) zu erklären, man annehmen müsse, daß der Ueberschufs der Abstossung über die Anziehung bei abnehmender Entfernung rascher wachse, als er bei zunehmendem Abstand sich vermindere, was damit zusammenfalle, den zweiten Differenzialcoefficienten jenes Ueberschusses, genommen nach dem Abstand, positiv anzunehmen. Ueberhaupt habe man zur Erklärung der Wärmeerscheinungen, ähnlich wie z. B. bei der Dispersion des Lichtes, die Größen zweiter Ordnung zu berücksichtigen. Behalte man nur die ersten Differenzialcoefficienten bei, so könne aus dem Schwingungszustand der Moleculé keine Ausdehnung der Masse gefolgert werden.



Allgemeine  
Bewegungs-  
lehre.

Grunert (1) hat das Princip der virtuellen Geschwindigkeiten und die allgemeinen Bedingungsgleichungen der Ruhe und der Bewegung in einer neuen Darstellungsweise entwickelt.

Rankine (2) hat den folgenden Satz der Statik bewiesen, welchen er das Princip der isorrhopischen Axen nennt: Jedes System von Kräften, welches an einem System fest unter einander verbundener Punkte im Gleichgewicht ist, kann in drei zu einander rechtwinkelige und von einander unabhängig im Gleichgewicht stehende Systeme paralleler, auf die nämlichen Punkte wirkender Kräfte zerlegt werden.

Gleich-  
gewicht und  
Bewegung  
starrer Kör-  
per.  
Relative  
Festigkeit  
von Stäben.

P. W. Barlow (3) hat Untersuchungen über den Widerstand angestellt, welche Stäbe transversal wirkenden Kräften entgegensetzen. Er ist der Ansicht, daß der bedeutende Ueberschufs, welchen die aus der relativen Festigkeit durch Rechnung abgeleitete absolute Festigkeit über die experimentell gefundene ergab, aus einem seither unbeachtet gebliebenen, von der gegenseitigen Verschiebung der gebogenen Fasern herrührenden Biegungswiderstand zu erklären sei. Die angewendeten Formeln sind nicht mitgetheilt, so daß man kein Urtheil darüber gewinnen kann, in welcher Weise Barlow die absolute Festigkeit aus der relativen berechnet. Doch hat sich der genannte Forscher überzeugt, daß die Biegung der Stäbe genau so erfolgt, wie die Theorie sie voraussetzt, so nämlich, daß die neutrale Faser genau in die Mitte der Stabdicke fällt und die Ausdehnung und Zusammendrückung der Fasern in gleichem Abstände oberhalb und unterhalb der neutralen von gleichem Betrage ist. Im Uebrigen wurden die Versuche mit Gußeisenstäben gemacht, welche entweder solid, oder zu zwei an den Enden so untereinan-

(1) Grunert's Archiv der Mathematik u. Physik XXX, 406. —  
(2) Phil. Mag. [4] X, 400. — (3) Phil. Mag. [4] X, 50; Instit. 1855, 419;  
London R. Soc. Proc. VII, 319.

der verbunden waren, dafs ein Zwischenraum zwischen ihnen blieb. Relative Festigkeit von Stäben.

Stäbe, bei welchen die Summe der Metalldicke die gleiche (etwa 2 Zoll), die ganze Stabdicke (samt Zwischenraum) aber verschieden war, welche sich also verschieden stark bogen, gaben folgende Resultate :

Resultate :	Ganze Stabdicke	Biegung	Totalwiderstand der äussersten Faser
1) Solider Stab . .	2",02	0",670	41709 Pfund
2) Stab mit Zwischenraum	2 ,51	0 ,510	35386 "
3) Desgl.	3 ,00	0 ,401	31977 "
4) Desgl.	4 ,00	0 ,301	28032 "

Dagegen gaben Stäbe von gleicher Totaldicke (4 Zoll), aber ungleicher Metalldicke, folgende Werthe :

	Metalldicke	Totalwiderstand der äussersten Faser
5) Stab mit Zwischenraum	3",01	37408 Pfund
6) Desgl.	1 ,97	28032 "
7) Desgl.	1 ,56	27908 "
8) Desgl.	1 ,48	25271 "

Die absolute Festigkeit des angewendeten Metalls ergab sich durch den Versuch = 18750 Pfunde.

Ueberall ist hier der Widerstand der äussersten Faser gröfser, als die absolute Festigkeit; er wächst mit der Biegung, wenn auch nicht ganz in gleichem Verhältnisse, sowie er bei gleicher Totaldicke des Stabes auch mit der Metalldicke zunimmt. Barlow nimmt an, dafs der Totalwiderstand bei transversalen Kräften zusammengesetzt ist aus der von der absoluten Festigkeit abhängigen constanten Composante und aus einem veränderlichen Gliede, welches dem Product aus der Biegung und der Metalldicke proportional ist.

Lamarle (1) hat in einer Arbeit, deren analytischer Theil uns nicht vorliegt, gezeigt, dafs man den Widerstand, welchen Stäbe der Biegung entgegensetzen, in gewissen Fällen merklich erhöhen kann, wenn man die Stützen nicht

(1) Instit. 1855, 218. 243.

horizontal, sondern in schiefer Richtung und außerdem nicht in gleicher Höhe anbringt. Lamarle berechnet die Steigerung des Widerstandes auf das Doppelte des Betrages bei gewöhnlicher Unterstützungsart.

Elasticität  
u. Festigkeit  
des Gufseisens.

Collet-Meygret und Desplaces (1) sind durch Zusammenstellung einer großen Zahl von Beobachtungen der verschiedensten Experimentatoren zu dem Resultate gelangt, daß sowohl die Elasticität als die Festigkeit des Gufseisens sich um so kleiner ergeben, je größer der Querschnitt des untersuchten Stabes ist. Sie nehmen zur Erklärung dieses Ergebnisses an, daß die äußere Schale, bis zu etwa 5 Millimeter Tiefe, größere Elasticität und Festigkeit besitze, als der Kern; aus Versuchen mit Stäben von 10 Millimeter Stärke einerseits und Stäben von sehr großem Querschnitt andererseits entnahmen sie folgende Werthe für die mechanischen Qualitäten der Schale und des Kernes gusseiserner Stäbe :

	Festigkeit	Elasticitätscoefficient
Äußere Schale	> 40000000	> 12000000000
Innerer Kern	< 20000000	< 8000000000

Einfluß der  
Temperatur  
auf die  
Festigkeit.

Bresse (2) hat den Einfluß der Temperatur auf den Widerstand eiserner Tragebogen untersucht, indem er dabei von den Voraussetzungen ausging, daß der Querschnitt des Bogens unverändert bleibe, daß ebenso die Sehne unveränderlich erhalten werde und die Biegungen der Mittelfaser in ihrer eigenen Ebene stattfinde. Er findet, daß in diesem Falle der stärkste Druck, welchen die Wärme in dem Bogen erzeugt, an seinem Scheitel eintritt und daß dieser sich um 0,78 des Betrages erhebt, um welchen sich der Durchmesser des Bogens bei freier Wirkung der Wärme, also bei ungehinderter Bewegung der Stützpunkte, vergrößern würde.

Seguin (3) hat Messungen über die Abnahme der

(1) Dingl. pol. J. CXXXVII, 411, aus dem Civilingenieur 1855, II, 122. — (2) Instit. 1855, 257. — (3) Compt. rend. XL, 8.

Festigkeit des Eisens, Kupfers und Messings in höherer Temperatur angestellt, indem er Drähte vertical aufhing, mit geschmolzenen Legirungen umgab und unten bis zum Zerreißen belastete. Er theilt übrigens die Dimensionen seiner Drähte nicht mit, so daß die folgenden Werthe nur die Bedeutung von Verhältnisszahlen haben :

Temperatur	Eisen	Kupfer	Messing
10°	63	41	51
370	57	15	10
500	37	—	—

Einfluß der Temperatur auf die Festigkeit.

Hiernach hätte das Eisen bei 500°, also noch vor beginnendem Rothglühen, nur die Hälfte der Festigkeit, wie bei 10°.

Dufour (1) hat die Festigkeit von Kupfer- und Eisendrähnen durch Zerreißen geprüft, nachdem dieselben eine gewisse Zeitlang als Leiter des von einem Bunsen'schen Elemente ausgehenden Stromes gedient hatten. Die Dicke der Kupferdrähte war 0<sup>mm</sup>,356, diejenige der Eisendrähte 9<sup>mm</sup>,248. Die mittlere Dichte der ersteren war 9,64, also beträchtlich gröfser, als die des reinen Kupfers; Dufour glaubt, daß dies von einem merklichen Silbergehalte herrührte. Die Resultate der Versuche waren folgende :

Festigkeit von Leitungsdrähnen.

Substanz	Zeit der Stromleitung	Festigkeit
Kupferdraht	0 Stunden	6,992 Kilogr.
"	0 *) "	6,290 "
"	96 "	5,983 "
"	463 "	5,840 "
Eisendraht	0 "	2,545 "
"	97. "	2,588 "
"	463 "	2,898 "

\*) Dieser Draht war neben dem Leitungsdraht 463 Stunden lang ganz denselben Umständen, mit Ausnahme der electricchen Leitung selbst, ausgesetzt.

Es folgt aus diesen Versuchen, daß die Stromleitung die Festigkeit des Kupferdrahtes vermindert, diejenige des Eisens dagegen erhöht hatte.

(1) Arch. ph. nat. XXVIII, 156.

Biegung von  
Prismen.

Saint-Venant (1) hat eine Fortsetzung seiner im vorjährigen Berichte (2) erwähnten Untersuchung über die Biegung von Prismen veröffentlicht. Da bekanntlich, wenn die Biegung nicht gerade nach einem Kreisbogen geschieht, die Längsfasern sich gegeneinander verschieben müssen und die ursprünglich ebenen Querschnitte windschiefe Krümmung annehmen, so muß die Lösung des Problems auf die quantitative Ermittlung dieser Umstände gerichtet sein. Saint-Venant hat einige seither noch nicht gelöste Fälle behandelt, wie z. B. den Fall eines Prisma mit rechteckiger Basis.

Biegungs-  
Elasticität.

Kupffer (3) hat die Untersuchungen über Biegungs-elasticität von Metallstäben, über welche schon wiederholt berichtet wurde (4), hauptsächlich zu dem Zwecke fortgesetzt, um zu erfahren, welchen Einfluß die Bearbeitung der Metallstäbe durch Walzen, Hämmern u. a. auf die Elasticität äußere. Da die Methode des Experimentirens sowie die zur Berechnung des Elasticitätscoëfficienten angewendeten Formeln in einem früheren Berichte (5) ausführlich erörtert wurden, so können wir uns hier auf die Mittheilung der Resultate beschränken. Diese sind zunächst durch die Gröfse  $\delta$  ausgedrückt, die lineare Verlängerung eines Würfels von 1 russischem Zoll Seite durch Belastung mit einem russischen Pfunde. Es wurde diese Gröfse sowohl durch die Methode der Biegung, als durch diejenige der Transversalschwingungen ausgemittelt. Wenn bei der ersten Bestimmungsweise der Stab nach der Belastung nicht völlig in die anfängliche Ruhelage zurückkehrte, so wurde als Biegung nur der Unterschied zwischen der Richtung unter Einfluß der Belastung und derjenigen nach Wegnahme der Last in die Formel eingeführt; die Biegungen blieben unter diesen Umständen nicht mehr den

(1) Compt. rend. XLI, 143; Instit. 1855, 262. — (2) Jahresber. f. 1854, 82. — (3) Compt. rend. de l'Observ. phys. centr. de Russie, année 1853, 1. — (4) Jahresber. f. 1851, 77; f. 1853, 120. — (5) Jahresber. f. 1853, 120.

Belastungen proportional, sondern nahmen in stärkerem Verhältniß zu. Namentlich trat dies Verhalten bei den Stäben von Gufseisen hervor (1).

Biegunge-  
elasticität.

Nr.		Methode	
		der Biegung	der Schwingungen
Nr. 1.	Gehämmertes Messing	562686	562088
" 2.	Gegossenes Messing	70606	719097 bei 48,49 Zoll Länge 789550 bei 35,548 Zoll Länge 750211 bei 25,7925

Wie aus den letzteren Zahlen hervorgeht, war der Stab nicht in seiner ganzen Länge homogen.

Belastung :		
Nr. 3.	Gehämmertes Messing	57670 bei 0,25 Pf. 57813
wie Nr. 1,	aber doppelte Dicke	57557 " 0,50 "

Bei stärkeren Belastungen ging der Stab nicht mehr in die frühere Lage zurück. Es ergab die Methode der Biegung :

		577402 bei 1 Pf.	
		575105 " 2 "	
		574823 " 8 "	
Nr. 4.	Gegossenes Messing,	782484 " 1 "	774013
wie Nr. 2,	aber doppelte Dicke	783480 " 2 "	790946
			797868
		Mittel	784122
Nr. 5.	Englisches hartgewalstes Messing	598412 bei 1 Pf.	588655
		598412 " 2 "	
		592654 " 8 "	
" 6.	Wie Nr. 5, aber halbe Dicke	548574 " 0,25 "	558820
		544871 " 0,50 "	504861
			568941
			545609
" 7.	Gegossenes Messing	623721 " 1 "	63095
		625840 " 2 "	62357
			62541

(1) Den folgenden Zahlen ist, um  $\delta$  zu erhalten, 0,0000000 vorzusetzen.

Biegungs-  
elasticität.

Nr.		Methode	
		der Biegung	der Schwingungen
		Belastung	
Nr. 8.	Wie Nr. 7, aber stark gehämmert . . . .	551254 bei 1 Pfund	546431
		551990 " 2	"
		551806 " 3	"
		549742 " 5	"
" 9.	Wie Nr. 7, aber stark gewalzt . . . .	572082 " 1	" 574401 bei 47,8 Zoll Länge
		573784 " 2	"
		572488 " 3	" 567873 bei 25,7 Zoll Länge
		570913 " 5	"
" 10.	Gusseisen, 1 Linie dick Spec. Gew. = 7,124 .	622724 " 1,000 "	559288
		636762 " 1,125 "	
		653590 " 1,375 "	

Bei Nr. 10 ist unter Belastung die ganze Last, diejenige des Stabes und der Apparaththeile mit inbegriffen, verstanden.

Nr. 11.	Gusseisen, 2 Linien dick Spec. Gew. = 7,130 .	58910 bei 1	Pf. 559288
		60165 " 2	"
		62086 " 3	"
		63698 " 4	"

Indem Kupffer die in obigen Versuchen angewendeten Metallstäbe, mit Linsen beschwert, bei verschiedenen Temperaturen als Pendel schwingen liefs, vermochte er, die Ausdehnungscoefficienten aus der Schwingungsdauer abzuleiten. Es ergaben sich folgende Werthe für die Zunahme der Längeneinheit bei einer Temperaturerhöhung von 1° R.

Messingstab	Nr. 7.	0,000025727
Messingstab	" 8.	0,00002498
Gusseisen	" 11.	0,000018910

Die Stäbe Nr. 7 und Nr. 8 waren aus demselben Gusse, der Ausdehnungscoefficient war durch das Hämmern folglich vermindert, und zwar nahe in demselben Verhältnisse, als das spec. Gew. erhöht worden war. — Am Schlusse des Berichts veröffentlicht Kupffer eine systematische Uebersicht der Untersuchungen, welche zur vollständigen

Ermittelung der Widerstandskraft aller in Rufsland technisch verwendeten Materialien anzustellen wären. Biege-  
elasticität.

In dem Berichte des folgenden Jahres theilt Kupffer(1) noch einige Resultate über Biegeelasticität mit, welche die aus den obigen Versuchen gezogenen Schlüsse bestätigen, wonach die Elasticitätscoefficienten durch Hämmern, Walzen etc. der Metalle erhöht werden. Die neuen Versuche geben außerdem noch Bestätigungen der von Kupffer aufgestellten Relation  $L \tan \varphi \frac{1}{3} = d$ , worin  $L$  der Abstand zwischen dem befestigten Punkte und dem Ende des gebogenen Stabes,  $\varphi$  der Biegungswinkel und  $d$  die Depression am freien Ende ist.

Der gröfsere Theil dieser neuen Publication ist jedoch den Torsionsschwingungen gewidmet, im Anschluß an eine frühere Arbeit, aus welcher in diesen Berichten (2) die Methode des Experimentirens, sowie die zur Berechnung der Versuche dienenden Formeln mitgetheilt wurden. Zur Reduction auf unendlich kleine Schwingungsbogen diente die Formel  $t = T (1 - \alpha \sqrt{s})$ , worin  $T$  die beobachtete,  $t$  die reducirte Schwingungsdauer,  $s$  die Amplitude und  $\alpha$  einen empirisch zu bestimmenden Coefficienten bedeuten. Dieser letztere wird bei dem nämlichen Metalle (bei verschiedener Dicke der Drähte u. s. w.) nicht immer gleich groß gefunden und hat bei verschiedenen Metallen noch ungleichere Werthe, z. B. Torsions-  
elasticität.

bei Eisen	$\alpha = 0,000898$	bei Messing	$\alpha = 0,000284$
	0,000494		0,000980
	0,000616		
„ Platin	$\alpha = 0,0001376$ ;	„ Silber	$\alpha = 0,000365$
„ Stahl	$\alpha = 0,00003786$ ;	„ Gold	$\alpha = 0,000800$

Die Erhöhung der Schwingungsdauer bei zunehmender Amplitude der Torsionsschwingungen kann hiernach weder eine Folge des Luftwiderstandes, noch eine Conse-

(1) Compt. rend. de l'Observat. centr. de Russie, année 1854, 1. —

(2) Jahresber. f. 1849, 53; f. 1851, 78; f. 1853, 117.



Torsions-  
elasticität.

quenz des allgemeinen Elasticitätsgesetzes sein. Während der Schwingungen ändert sich die Ruhelage fortwährend und zwar immer im Sinne der Schwingungen selbst, so daß jene mit dem Drahte, nur in viel geringerer Amplitude als dieser, oscillirt. Kupffer schließt hieraus, daß die Moleculé der festen Körper keineswegs immer einen proportionalen Widerstand hervorrufen, wenn sie sich von einander entfernen, sondern daß sie auch ohne jeden Widerstand sich gegeneinander verschieben können, eine Eigenschaft, welche den Moleculen im Innern flüssiger Massen zukommt. Kupffer nennt daher  $\alpha$  auch den Flüssigkeitscoëfficienten und glaubt, daß die Hämmerbarkeit, vielleicht auch die Härte der Metalle damit in Verbindung stehe.

Der Rest der Abhandlung ist Untersuchungen über den Luftwiderstand gewidmet. Da die Amplitude der Torsionsschwingungen sich auch im luftleeren Raume vermindert, so kann jener Widerstand nicht die einzige Ursache der Abnahme sein, jedenfalls aber beschleunigt er dieselbe. Um die Größe des Luftwiderstandes auf die am horizontalen Hebel aufgehängten Gewichte auszumitteln, ließ Kupffer genau gleichgroße Cylinder von leichter Pappe fertigen, welche mit Goldpapier überzogen der Luft eine ähnliche Oberfläche darboten, wie die cylindrischen Gewichte selbst. Aus der Vergleichung der Schwingungsdauer mit und ohne Anwendung der Pappcylinder (deren Trägheitsmoment vorher durch Versuche ermittelt war) schloß Kupffer, daß man den Widerstand so ansehen könne, als ob das Trägheitsmoment der bewegten Masse durch Mitnehmen eines gewissen Quantum Luft vergrößert sei. Es scheint indessen nach den von Kupffer mitgetheilten Resultaten, bei welchen das Trägheitsmoment der so bestimmten Luftmasse bei größerer Schwingungsdauer merklich geringer sich berechnete, daß der Einfluss der Geschwindigkeit auf den Widerstand keineswegs vernachlässigt werden könne. Auch den Widerstand der Luft gegen den horizontalen Hebel mittelte Kupffer auf ex-

perimentellem Wege aus. Nachdem er mit Hülfe der gewonnenen Daten die Schwingungsdauer auf unendlich kleine Bogen und constante Temperatur reducirt und den Einfluss des Luftwiderstandes in Anschlag gebracht hatte, ergab sich die folgende Relation

$$n' = n \left( 1 - 3 \frac{\Delta}{l} \right)$$

wo  $n$  und  $n'$  die Torsionsmomente des Metallfadens mit und ohne Belastung,  $\Delta$  die Verlängerung des Fadens  $l$  unter dem Einfluss der Belastung bedeuten. Hiernach würden die Aenderungen der Elasticität dreimal so groß sein, als die Vergrößerungen der Moleculardistanz, oder es würde sich die Elasticität bei starren Körpern umgekehrt wie die dritte Potenz der Entfernung, also umgekehrt wie das Volum verhalten, gerade wie bei den Gasen. Indessen hält Kupffer dieses Resultat doch noch für zweifelhaft, weil mit der Verlängerung der Drähte eine Aenderung ihres Durchmessers verbunden sei, welche nicht ohne Einfluss auf das Torsionsmoment sein könne.

Seine Untersuchungen (1) über Torsion der Prismen hat Saint-Venant (2) weiter fortgeführt; insbesondere ist es ihm gelungen, die Probleme zu lösen, welche sich auf die Torsion eines Prisma mit gleichseitig dreieckiger Basis beziehen und auf die Torsion zweier parallelen Prismen, welche so verbunden sind, daß sie nur gemeinschaftlich gewunden werden können. Es handelt sich bei diesen Problemen um die Form der Querschnitte, die Verschiebung der Längsfasern, ihre Biegungscurve, um das Torsionsmoment und die Bestimmung der gefährlichen Punkte. — Bezüglich des gleichseitig dreieckigen Prisma und für einen Torsionswinkel  $\vartheta$  (diesen auf die Einheit der Länge und des Halbmessers bezogen) ergab sich die Verschiebung  $u$  der Längsfasern für einen Punkt der Umfangsseite, dessen

Gleichgewicht bei der Torsion.

Torsion von Prismen.

(1) Jahresber. f. 1858, 113. — (2) Instit. 1855, 248.

**Torsion von Prismen.** Coordinaten  $y$  und  $z$  sind (diese bezogen auf den Mittelpunkt des umschriebenen Kreises vom Halbmesser  $2b$ )  

$$u = -\vartheta \frac{3y^2 z - z^3}{6b}$$
, das Torsionsmoment gleich  $\frac{1}{3} G \vartheta b^4 \sqrt{3}$ , also  $\frac{1}{3}$  des Products  $G \cdot \vartheta$  mit dem Trägheitsmoment der dreieckigen Basis um ihren Mittelpunkt. Die stärkste Neigung der Fasern gegen die Elemente des gekrümmten Querschnittes findet sich in der Mitte der Dreiecksseiten; sie ist  $= \frac{1}{3} b \vartheta$ . Dieser Werth multiplicirt mit  $G$  darf nicht die Gröfse der Tangentialkraft  $T$  überschreiten, welcher man die Flächeneinheit der Substanz des Prisma, ohne Gefahr der Ueberwindung der Cohäsion, eben noch aussetzen kann. Man hat daher als Bedingung des Widerstands gegen das Zerbrecen, dafs das Torsionsmoment den Werth  $\frac{1}{3} b^3 T \sqrt{3}$  nicht übertreffe. Nächst der Widerstandsformel für das Prisma mit kreisförmiger Basis ist diejenige für das gleichseitig dreieckige Prisma die einfachste.

**Gleichgewicht bei der Torsion.**

Eine Untersuchung über den Gleichgewichtszustand gewundener Körper gab Wertheim (1) folgende Resultate.

I. Bei einem prismatischen Körper von drei endlichen Dimensionen besteht der Torsionswinkel aus einem temporären und einem bleibenden Antheil. Der erstere wächst in rascherem Verhältnifs, als die Kraft. Bei harten Körpern geht die Zunahme des mittleren Drehungswinkels bis zum Zerbrecen, bei weicheeren Körpern bis zum entschiedenen Verbiegen. Derselbe Winkel ist auch nicht der Länge proportional, sondern bei kürzeren Prismen verhältnifsmäfsig gröfser, als bei langen. Jeder homogene Körper erfährt beim Winden eine Volumverringernng, welche der Länge und dem Quadrat des Drehungswinkels proportional ist. Jeder Punct des Körpers beschreibt beim Winden den Bogen einer konischen Schraubenlinie; und da die Länge

(1) Compt. rend. XL, 411; Instit. 1855, 70; Arch. ph. nat. XXVIII, 217. Vgl. auch Jahresber. f. 1847 u. 1848, 125; f. 1849, 55.

des Körpers ungeändert bleibt, muß derselbe nothwendig <sup>Gleichgewicht bei der Torsion.</sup> eine von der Axe nach Außen wachsende Verdichtung erleiden. Hieraus erklärt sich auch, warum der Drehungswinkel den Kräften nicht proportional sein kann. Diese Proportionalität ist gleichsam die Grenze, welcher sich das Verhältniß der Winkel in dem Maße nähert, als die Intensität der Kräfte und die zur Torsionsaxe rechtwinkligen Dimensionen des Körpers abnehmen.

Bei Körpern mit drei Elasticitätsaxen sind die Aenderungen des Volums sowohl, als der Widerstand gegen die Torsion Functionen, nicht nur der beiden transversalen, sondern auch der mit der Torsionsaxe parallelen Elasticitätsaxen. Das Verhältniß der Axen kann, wie der Versuch zeigt, ein solches sein, daß das Volum bei der Torsion vermehrt, anstatt verringert wird. — Obgleich bei den tönenden Drehschwingungen die Bedingungen der Proportionalität zwischen den Kräften und Drehungswinkeln sehr nahe verwirklicht sind, so bemerkt man dennoch ein Höherwerden des Tones beim Abklingen.

Der Bruch, welchen das Winden eines Prisma's endlich erzeugt, beginnt in der Mitte an den von Poncelet so genannten gefährlichen Puncten, d. h. an denjenigen, welche am Weitesten von der Torsionsaxe abstehen. Für harte Körper kann die Kraft, welche das Brechen erzeugt, annähernd berechnet werden; bei den weichen Körpern dagegen machen die bleibenden Formveränderungen, deren Einfluß und Grenzen man nicht kennt, den Eintritt des Zerbrechens ungewiß. Für die Praxis ist es von Interesse, zu wissen, daß ein Stab, nachdem er eine dauernde Torsion erlitten hat, der drehenden Kraft noch einen gleichen, wenn nicht größeren Widerstand entgegensetzt, wie vorher.

Wertheim findet in seinem Versuche über Torsion eine Bestätigung für die Einführung neuer Constanten (1) in die Gleichungen für das Gleichgewicht elastischer Körper.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 127.

Gleich-  
gewicht bei  
der Torsion.

II. Bei homogenen Cylindern mit kreisförmiger Basis ist die Volumverminderung durch die Torsion gleich dem Volum multiplicirt mit den Quadraten des Halbmessers und des Torsionswinkels für die Längeneinheit. — Werden die beiden Grundflächen des Cylinders in unveränderlichem Abstand erhalten; so nimmt derselbe bei der Torsion die Gestalt zweier abgestumpften Kegel an, welche mit ihren kleineren Grundflächen verbunden sind. Nur dann, wenn die Länge wenigstens 100 mal den Durchmesser enthält, kann man die Abweichung von der cylindrischen Form vernachlässigen, und es verhält sich dann die Aenderung des Volums zum Volum selbst, wie der Halbmesser der Grundfläche zum Krümmungshalbmesser der Schraubenlinie, nach welcher sich die Seite des Cylinders krümmt.

Die Bruchfläche von Cylindern aus zerbrechlicher Substanz ist konisch und mit -schraubenförmigen Streifen gefurcht. Cauchy's Formel für den Widerstand solcher Prismen entspricht dem Grenzfalle, in welchem wegen überwiegender Länge der Einfluss der Ecken der Prismen verschwindet. Ehe solche Prismen, welche aus faseriger Substanz bestehen und bedeutende Formänderungen vertragen, brechen, spalten sie sich parallel den gewundenen Fasern in Folge gegenseitiger Verschiebung (*glissement*) derselben. Die Prismen brechen weit früher seitlich in Folge dieser Verschiebung, ehe sie durch longitudinale Ausdehnung zerrissen werden.

Das Widerstandsmoment der Drehung eines rechteckigen Prisma's mit drei Elasticitätsaxen kann durch Rechnung noch nicht abgeleitet werden. Wenn man bei Holzprismen nur die mit den Fasern parallele Elasticität der Rechnung zu Grunde legt, findet man einen 6 bis 10 mal zu kleinen Torsionswinkel. Die Einführung der beiden transversalen Elasticitätscoëfficienten liefert ein besseres, aber immer noch sehr ungenaues Resultat; auch der dritte Elasticitätscoëfficient darf nicht vernachlässigt werden.

E. Phillips (1) theilt die Resultate einer mathematischen <sup>Widerstand</sup> <sup>gegen</sup> <sup>bewegte Last.</sup> Untersuchung über die Widerstandsfähigkeit elastischer Balken bei bewegter Traglast mit. Er findet zunächst, daß in der Praxis die Masse der Balken selbst, obgleich diese durch die bewegte Last in eine oscillatorische Bewegung versetzt werden, zu vernachlässigen sei. Dagegen wird durch den Einfluß der Bewegung der Last die Verlängerung der Fasern, wie sie im äußersten Falle durch die ruhende und in der Mitte zwischen den Stützpunkten angebrachte Last hervorgebracht würde, um einen Antheil vermehrt, welcher im directen Verhältniß des Gewichtes der Last, des Quadrates der Geschwindigkeit und des Abstandes der Stützpunkte, sowie im umgekehrten des Elasticitätsmomentes des Balkens steht.

Strehlke (2) hat über die Messung der Knotenlinien <sup>Schwingun-</sup> <sup>gen elastischer Schei-</sup> <sup>ben.</sup> auf homogenen quadratischen und kreisförmigen Scheiben eine Abhandlung veröffentlicht, welche namentlich wegen der detaillirten Beschreibung der Methode und Apparate, sowie der angewendeten Interpolationsverfahren studirt zu werden verdient. Wie groß die Genauigkeit ist, welche die Messungen des genannten Forschers auszeichnet, und wie nahe sich dieselben an die von Kirchhoff entwickelte Theorie der Schwingungen elastischer Scheiben anschließen, geht aus folgenden Resultaten hervor, welche die Halbmesser der einen, zwei oder drei concentrischen Knotenlinien einer Kreisscheibe enthalten, wobei der Halbmesser der Scheibe zur Einheit genommen ist :

	beobachtet	berechnet
Ein Kreis	0,67815	0,68062
Zwei Kreise	0,89188	0,89151
	0,84149	0,84200
Drei Kreise	0,25681	0,25679
	0,59107	0,59147
	0,89360	0,89381

(1) Compt. rend. XL, 957; die ausführl. Abhandlung Ann. min. [5] VII, 467. Ein günstiger, den Gang der Analyse darlegender Bericht über diese Arbeit wurde von Combes erstattet (Compt. rend. XLII, 325; Instit. 1856, 78). — (2) Pogg. Ann. XCV, 577.

Umdrehungs-  
bewegung.

Somoff (1) gab eine mathematische Lösung des Problems der Umdrehung um einen festen Punkt für den Fall, daß der schwere Körper zwei gleiche Hauptträgheitsmomente hat und der feste Punkt auf der Axe liegt, auf welche sich das dritte Hauptträgheitsmoment bezieht. Somoff hat selbst die bereits bekannten ersten Integrale der Differenzialgleichungen der Rotationsbewegung auf geometrischem Wege neu abgeleitet. Er gelangt im Verlaufe seiner Untersuchung unter Anderem zu einem Beweis für den Satz, daß die Reciprocität des Aufhänge- und Schwingungspunctes für das konische Pendel eben so gilt wie für das ebene, und daß der Schwingungspunct bei beiden auch in gleicher Weise bestimmt wird.

J. G. Barnard (2) hat einen elementaren Beweis für das Gesetz gegeben, welches die Rotation der Schwingungsebene des Pendels beherrscht (3). Ferner ist von Dagg (4) ein Beweis für das nämliche Gesetz gegeben worden.

Ueber den Einfluß der Erdbewegung auf ein schwingendes Pendel, sowie über mehrere andere Fragen der Pendelbewegung hat W. Lehmann (5) Abhandlungen veröffentlicht.

Scheffler (6) hat mathematische Entwicklungen über die Bewegungserscheinungen des Kreisels, des rollenden Rades und der aus gezogenen Läufen geworfenen Geschosse mitgeteilt.

Apparate für  
Rotations-  
bewegung.

Sire (7) beschreibt einen Apparat, welcher bestimmt ist, sehr augenfällig zu zeigen, daß mit einander in Verbindung stehende Rotationsachsen sich einander parallel zu richten streben, auch dann, wenn andere Kräfte, wie z. B. die Schwere, mächtig entgegenwirken.

(1) Petersb. Acad. Bull. XIV, 113. — (2) Sill. Am. J. [2] XX, 238. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 92 bis 106, insbesond. S. 95. — (4) Sill. Am. J. [2] XIX, 280. — (5) Astronom. Nachrichten Nr. 925, 960 bis 966, 970, 972, 973, 975. — (6) Grunert's Arch. der Math. u. Phys. XXV, 361. — (7) Compt. rend. XL, 1358; XLI, 97; Instit. 1855, 232, 257.

Von einigen Apparaten, welche die mannichfaltigen interessanten Erscheinungen der Umdrehungsbewegung zu zeigen bestimmt sind, wie von dem Rotascop von W. R. Johnson (1) und dem Gyroscop von Foucault (2), sind Beschreibungen sammt Abbildungen erschienen.

Eckhardt (3) hat eine Revision von Euler's Theorie des Einflusses, welchen Vordertheil und Hintertheil der Schiffe auf den Widerstand des Wassers üben, vorgenommen. Er wurde durch den Umstand hierzu aufgefordert, daß die Versuche d'Alembert's, Bossut's und Condorcet's mit parallelopipedischen Schiffchen, an welchen entweder nur Vorn, oder Vorn und Hinten dreiseitige Prismen von verschiedenem Winkel angesetzt wurden, mit der Euler'schen Theorie nicht zu stimmen schienen, wenigstens dann nicht, wenn der halbe Winkel der prismatischen Schneide unter  $60^\circ$  herabging. Eckhardt zeigte, daß es nur einer etwas veränderten Anwendung der Theorie bedurfte, um die Harmonie zwischen dieser und dem Versuch bis zu den kleinsten Werthen jenes Winkels herab in befriedigender Weise herzustellen. Bezeichnet  $F$  den Normalstofs des Wassers auf die rechteckige Vorderfläche  $b \cdot c$  des Parallelopipedums, also  $F = \frac{2 b \cdot c \cdot v^2}{4 g}$ , dagegen  $\varphi$  den schiefen Stofs auf das Vordertheil,  $\varphi'$  die nämliche Gröfse für das Hintertheil, so schließt man aus dem Theorem von Euler :

$$F - \varphi = m(1 - \sin^2 \alpha) F; \quad F - \varphi' = m'(1 - \sin^2 \alpha) F$$

woraus folgt :

$$\frac{\varphi}{F} = m \sin^2 \alpha + 1 - m; \quad \frac{\varphi'}{F} = m' \sin^2 \alpha + 1 - m'$$

$m$  ist eine Constante, welche aus den Beobachtungen bestimmt werden muß, und für den Widerstand auf das Hintertheil nimmt diese Constante darum einen geänderten

(1) Instit. 1855, 389. — (2) Instit. 1855, 891. — (3) Grunert's Arch. d. Math. u. Phys. XXV, 113.



Widerstand  
des Wassers  
gegen Schiffe.

Werth an, weil die relative Geschwindigkeit des dort auftreffenden Wassers eine andere ist. Eckhardt fand aus den Beobachtungen  $m = 0,6$ ,  $m' = 0,167$ , und mit Hülfe derselben Werthe von  $\varphi$  und  $\varphi'$ , welche auch bei kleinen Winkeln mit den Beobachtungen gut stimmten, wie u. A. aus folgenden Beispielen erhellt:

$\alpha$	$\frac{\varphi}{F}$		$\frac{\varphi'}{F}$	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
90°	1,0000	1,0000	—	—
60	0,7779	0,7894	—	—
48	0,6438	0,6460	0,8918	0,9017
24	0,4440	0,4402	0,8544	0,8445
12	0,4061	0,4954	0,8404	0,8348
6	0,4008	0,4001	—	—
0	—	0,4000	—	—

Nachdem auf diese Weise die Zuverlässigkeit der Formeln erwiesen war, berechnete Eckhardt eine vollständige Tafel für die Verminderung des Widerstandes, welche durch prismatische Ansätze am Vordertheil und Hintertheil des parallelipedischen Schiffes erzeugt wird.

Halber Winkel an der Schneide	Verminderung am Vordertheil	Verminderung am Hintertheil
$\alpha$	$1 - \frac{\varphi}{F} = D$	$1 - \frac{\varphi'}{F} = D'$
90°	0,0000	0,0000
84	0,0096	0,0028
78	0,0385	0,0107
72	0,0838	0,0233
66	0,1426	0,0396
60	0,2103	0,0584
54	0,2823	0,0783
48	0,3538	0,0983
42	0,4203	0,1162
36	0,4782	0,1328
30	0,5250	0,1458
24	0,5596	0,1554
18	0,5823	0,1618
12	0,5946	0,1652
6	0,5993	0,1665
0	0,6000	0,1667

Dejean (1) hat eine neue Theorie des Ausflusses von Flüssigkeiten gegeben. Da die Voraussetzungen, von welchen der genannte Autor ausging, mit den anerkannten Vorstellungen über die Constitution der Flüssigkeiten nicht harmoniren, die neue Theorie aber nicht mehr leistet, als die seither angenommene, so gehen wir auf die Arbeit hier nicht näher ein.

Theorie des  
Ausflusses  
von Flüssig-  
keiten.

Entwicklungen über einen speciellen Fall des Ausflusses von Wasser in verticalem Strahle sind von E. Meißel (2) gegeben worden.

Beer (3) hat unter Anwendung des Grundsatzes der virtuellen Geschwindigkeiten und des d'Alembert'schen Princip's die Gleichungen für das Gleichgewicht und die Bewegung zweier flüssiger Massen aufgestellt, welche mit einander und mit starren umschließenden Wänden in Berührung stehen, und von welchen angenommen wurde, daß jedes flüssige Theilchen der Einwirkung aller Theilchen sowohl derselben als auch der andern Flüssigkeit, ferner der Theilchen, welche die starre Wand bilden und außerdem noch von äußeren Centralkräften ausgesetzt sei. Wir können zwar, gemäß dem Plane dieser Berichte, die mathematischen Entwicklungen selbst hier nicht mittheilen, wollen aber, um die Reichhaltigkeit dieser Untersuchung zu zeigen, die hauptsächlichsten speciellen Fälle hervorheben, welche Beer aus den allgemeinsten Formeln durch beschränkende Annahmen ableitet.

Ueber die  
Oberflächen  
rotirender  
Flüssigkei-  
ten.

Zuerst läßt der genannte Analytiker die zweite Flüssigkeit und die starren Wände sowie die äußeren Kräfte aus der Betrachtung ausfallen, und untersucht die Rotationsbewegung Einer flüssigen Masse unter dem ausschließlichen Einfluß gegenseitiger Anziehung ihrer Theilchen.

(1) Compt. rend. XL, 467; Instit. 1855, 80. — (2) Pogg. Ann. XCV, 276. — (3) Pogg. Ann. XCVI, 1 und 210. Vgl. diesen Bericht S. 1.

Ueber die  
Oberflächen  
rotirender  
Flüssigkei-  
ten.

I. Er zeigt, daß die Niveaufläche einer solchen Masse ein Ellipsoid von drei ungleichen Axen sein könne, wie dies auch schon von Jacobi dargethan und von Mayer und Liouville näher erörtert worden war. Daß ein abgeplattetes Ellipsoid, mit den Grenzfiguren der Kugel und der Ebene, eine rotirende Flüssigkeit mit gegeneinander gravitirenden Theilchen begrenzen könne, war längst bekannt.

Läßt man dagegen die inneren Kräfte aufser Acht und nimmt an, die Flüssigkeit rotire allein unter dem Einflusse äußerer paralleler Kräfte (der Schwerkraft), so ergibt sich als Grenzfläche ein Umdrehungsparaboloïd.

Für eine flüssige Masse, deren Theilchen gegeneinander gravitiren und welche außerdem um einen sehr entfernten, anziehenden Centalkörper eine Kreisbahn beschreibt, nehmen die Gleichungen der Niveaufläche eine Form an, welcher durch ein Rotationsellipsoid unter gewissen Bedingungen genügt werden kann. Roche (1) hat über verlängerte Ellipsoïde, welche diesen Bedingungen genügen, früher schon Mittheilung gemacht.

II. In einem zweiten Abschnitte behandelt Beer den Fall, in welchem neben äußeren Kräften nur solche innere Kräfte zwischen den flüssigen Theilchen wirken, welche bei unmeßbar kleiner Entfernung der Centra noch von merklicher Größe sind, d. h. sogenannte Molecularkräfte. Es ist ihm dabei gelungen, einen Widerspruch zwischen der Capillartheorie, wie sie Laplace und nach ihm Gauss einerseits und Poisson andererseits gegeben haben, aufzuklären. Die ersteren Mathematiker nahmen die Capillarflüssigkeit als unzusammendrückbar und bis zur äußersten Oberfläche von gleicher Dichte an, während Poisson die Behauptung aufstellte, daß eine solche Annahme jede Capillarwirkung ausschließen würde. Daß beide Theorien

(1) Jahresber. f. 1849, 69.

Ueber die  
Oberflächen  
retirender  
Flüssigkei-  
ten.

dennoch zu den nämlichen Ausdrücken für den Randwinkel und die Form der Flüssigkeitskuppe führten, beruhte, wie Beer zeigt, auf der besondern Art, wie das Princip der virtuellen Geschwindigkeit von den beiden erstgenannten Mathematikern gehandhabt wurde; indem sie nur solche Verschiebungen der Theilchen annahmen, welche gegen die Wirkungssphäre der hauptsächlich anziehend wirkenden Theilchen als verschwindend betrachtet werden können, eine Annahme, welche wohl nicht zulässig ist, wo es sich um Molecularkräfte handelt. Beer ist mit Poisson der Ansicht, die Flüssigkeiten seien in der Theorie der Capillarphänomene als zusammendrückbar anzusehen und ihre Dichte ändere sich in der Nähe der Oberfläche sehr rasch. Er bemerkt, daß man die Wirkung der oberflächigen Schichte auf die ganze Masse ersetzen könne durch diejenige einer außerordentlich dünnen gespannten oder comprimierten Membran von constanter Elasticität, eine Anschauung, die ihren Urheber, Th. Young, zur Entdeckung des Gesetzes vom Randwinkel geführt habe und welche bekanntlich auch Mile (1) in seiner physikalischen Theorie der Capillarität adoptirt hat. Bezeichnet man den auf die Flächeneinheit reducirten Zug, welchen ein Normalschnitt der am freien Theil der Oberfläche befindlichen Membran erleidet, durch  $\sigma$ , sowie denselben Zug für die an der festen Wand aufliegende Membran mit  $\epsilon$ , so ergibt sich für den Randwinkel  $\varphi$  die Gleichung

$$\cos \varphi = \frac{\epsilon}{\sigma}$$

Ferner ist der auf die Flächeneinheit reducirte Druck, welchen ein Punct der Flüssigkeitsoberfläche erleidet, ausgedrückt durch

$$D = 2m \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)$$

wo  $m$  den Zug der Membran,  $R$  und  $R'$  ihre Hauptkrümmungsradien an der betreffenden Stelle bezeichnen.

(1) Pogg. Ann. XLV, 287. 501.

Ueber die  
Oberflächen  
rotirender  
Flüssigkei-  
ten.

III. Auf die Resultate des dritten Abschnittes können wir noch weniger eingehen, da sich ihre Erörterung vielfach an geometrische Anschauungen anlehnt, welche wir hier nicht wiedergeben können. Sie betreffen die Plateau'schen Versuche über die Gestalten, welche eine in verdünntem Alkohol gerade schwebende, also der Einwirkung der Schwerkraft gleichsam entzogene Oelmasse bei der Rotation annimmt, Versuche, welche eine so interessante Beziehung zu den Formen der Körper unseres Planetensystems haben. Beer betrachtet zwei gleichdichte Flüssigkeiten, deren eine die andere ganz umschliesst, während beide in stationärer Rotationsbewegung begriffen sind, so daß ihre Theilchen mit gleichförmiger Geschwindigkeit Kreisbahnen um eine feste gerade Linie beschreiben. Die innere Wand des Gefäßes hat unter diesen Voraussetzungen nothwendig die Gestalt einer Umdrehungsfläche, deren Gestaltaxe mit der erwähnten Drehaxe zusammenfällt; desgleichen die freie Oberfläche der äußeren Flüssigkeit. Die Grenzfläche zwischen beiden Flüssigkeiten kann gleichfalls eine solche Umdrehungsfläche sein; doch findet dies in dem Falle, welchen Beer vorzugsweise behandelt, wo nämlich alle Theilchen beider Flüssigkeiten sich in demselben Sinne mit gleicher constanter Winkelgeschwindigkeit bewegen, also keine inneren Strömungen vorhanden sind, nicht nothwendig statt. Bezüglich der ausführlichen Discussion der möglichen Gestalten jener Umdrehungsfläche verweisen wir auf die Abhandlung selbst.

Hydraulische  
Apparate.

L. D. Girard (1) hat unter dem Namen „Schraubenrad“ ein Wasserrad beschrieben, welches in weit höherem Grade, als dies seither möglich war, ganz geringe Gefälle, insbesondere die Stromkraft offener Flüsse nutzbar machen und außerdem den Vortheil bieten soll, daß seine Leistungen von der Veränderung des Wasserstandes unabhängig sind.

(1) Compt. rend. XL, 1025; Instit. 1855, 159; Dingl. pol. J. CXXXVII, 10.

Von Jobard (1) ist eine sehr einfach construirte hydraulische Schleuder angegeben worden. Sie besteht aus einem Caoutchoucrohre, welches mit dem einen Ende unter Wasser versenkt wird, während man dem andern mit der Hand eine wirbelnde Bewegung ertheilt. Der luftverdünnte Raum, welchen die Centrifugalkraft erzeugt, macht das Wasser steigen und durch einfache Ventile wird das Zurückfließen verhindert.

Hydraulische  
Apparate.

Beschreibungen anderer hydraulischer Vorrichtungen und Maschinen, sowie damit angestellter Versuche sind mitgetheilt worden von Bel (2) und Caligny (3). Marianini (4) hat einen Springbrunnen mit abwechselnd größerer und geringerer Sprunghöhe, oder auch mit völlig intermittirendem Strahle beschrieben.

Airy (5) hat in einem Vortrage in der *Royal Institution* die Methoden kurz characterisirt, welche bisher zur Ausmittlung der Dichte der Erde angewendet worden sind, und dann einen Bericht über seine eigenen, zu gleichem Zwecke angestellten Pendelversuche gegeben, welche in einer früheren Mittheilung (6) schon erwähnt wurden.

Physik der  
Erde. Dichte  
der Erde.

Bezüglich des Resultates, welches Pratt (7) bei der Berechnung des Einflusses der im Nordosten von Indien gelegenen Gebirgsmassen auf die Richtung des Lothes erhielt und welches insofern einer Erklärung bedarf, als der berechnete Einfluß weit den beobachteten übertraf, bemerkt Airy (8), daß man annehmen müsse, daß den mächtig aufgetriebenen Gebirgsmassen ähnliche Massen unterhalb der Erdoberfläche und ins Innere des flüssigen Erd-

Ablenkung  
des Lothes  
durch Gebirge.

(1) Compt. rend. XL, 1206; Instit. 1855, 182; Dingl. pol. J. CXXXVII, 153. — (2) Compt. rend. XLI, 56. — (3) Compt. rend. XLI, 69. 190. 276. 328. 490. 631; Instit. 1855, 132. 349. — (4) Cimento II, 188. — (5) Phil. Mag. [4] IX, 809. — (6) Jahresber. f. 1854, 109. — (7) Phil. Trans. 1855, Part I, 53; Phil. Mag. [4] IX, 230; London R. Soc. Proc. VII, 176; Instit. 1855, 186. — (8) Phil. Trans. 1855, Part I, 101; Phil. Mag. [4] IX, 394; London R. Soc. Proc. VII, 240; Instit. 1855, 243.

Ablenkung  
des Lothes  
durch  
Gebirge.

kerns hinabreichend entsprechen müßten; daher in etwas größerer Entfernung von einem Gebirgszuge dessen Einfluß auf das Loth so gut wie verschwindend sein, und auch in größerer Nähe noch ein bedeutender Theil des Einflusses der gehobenen Gebirgsmassen durch den entgegengesetzten der tief hinabreichenden compensirt werden müsse, weil letztere, leichter als die flüssige Lava, eine geringere Anziehung als diese ausüben. Die Zulässigkeit dieser Hypothese wird von Pratt (1) bestritten, weil Nichts zu der Annahme berechtiige, daß die festen Massen der Erdrinde leichter seien, als die unmittelbar angrenzenden flüssigen Massen, und zudem nach aller Wahrscheinlichkeit die feste Erdrinde bereits viel zu dick sei, als daß die Gesetze des Schwimmens auf die emporragenden Gebirgsmassen noch Anwendung finden könnten. Pratt ist vielmehr geneigt, die Abweichung zwischen Beobachtung und Rechnung aus einer stärkeren Krümmung des indischen Meridianbogens zu erklären.

Barometer.

Du Moncel (2) hat vorgeschlagen, das Einstellen des Niveaus an die Spitze im Gefäße des Fortin'schen Barometers dadurch sicherer zu machen, daß man die Spitze anstatt aus Elfenbein, aus Platin bestehen läßt. Die Spitze und das Quecksilber werden mit den entgegengesetzten Polen einer galvanischen Leitung in Verbindung gesetzt, welche eine Glocke in Bewegung setzt, wenn der Strom im Gange ist. Diese Glocke giebt ein Signal im Augenblick, in welchem die Platinspitze das Quecksilberniveau berührt.

Kreil (3) hat ein Reisebarometer beschrieben, dessen Röhre nur die halbe Länge gewöhnlicher Barometer zu haben braucht. Das Gefäß ist ähnlich dem Fortin'schen, aber auf die successive Einstellung des Quecksilberspiegels auf zwei Spitzen in der Art calibriert, daß, wenn

(1) Phil. Mag. [4] X, 449. — (2) Arch. ph. nat. XXX, 337, aus Cosmos VII, 488. — (3) Wien. Acad. Ber. XIV, 397.

das Gefäß nach Einstellung des Quecksilbers auf die erste Spitze von der äußeren Luft abgesperrt und dann der Spiegel auf die tiefere Spitze eingestellt wird, die Luft im Gefäße gerade die halbe atmosphärische Dichte hat, folglich in der Barometerröhre die Hälfte des wahren Barometerstandes abzulesen ist.

Darlu (1) beschrieb eine im Wesentlichen mit der Morland'schen übereinstimmende Construction des Barometers.

Pick (2) hat eine Untersuchung angestellt über die Ursachen, welche die Höhenbestimmungen mit dem Barometer unzuverlässig machen. Nachdem er die Einflüsse aller möglichen Beobachtungsfehler mit Hülfe mathematischer Entwicklungen sowohl, als einzelner Beispiele erwogen, kommt er zu dem Schlusse, daß es zur Zeit noch unbekannt sei, warum barometrische Höhenbestimmungen so schwankende Resultate ergeben. Bessel's (3) werthvolle Arbeit über den gedachten Gegenstand führt der Verfasser zwar an, er scheint ihre Bedeutung aber nicht hinreichend gewürdigt zu haben.

Barometrische Höhenmessung.

E. Plantamour (4) giebt am Schlusse einer interessanten Abhandlung, in welcher er seine Bestimmung des Höhenunterschiedes zwischen Genf und dem Hospiz auf dem St. Bernhard aus vieljährigen regelmäßigen Barometerbeobachtungen gegen die Einwürfe von Delcros vertheidigt, eine Correctionstafel, welche dienen soll, die barometrischen Höhenbestimmungen von dem Einfluß der Stunde und Jahreszeit frei zu machen, also auf einen mittleren Werth zu reduciren. Die Brüche geben an, den wievielten Theil einer Höhendifferenz, welche aus zu den angegebenen Stunden und Jahreszeiten gemachten Barometerbeobachtungen gefunden wurde, man zufügen oder abziehen muß.

(1) Compt. rend. XLI, 540. — (2) Wien. Acad. Ber. XVI, 415; Insit. 1856, 859. — (3) Astronom. Nachr. XII, 242. — (4) Arch. ph. nat. XXVIII, 177.



Barometri- sche Höhen- messung.		Winter	Frühling	Sommer	Herbst	Jahr
	Mittag	-0,00182	-0,01345	-0,01527	-0,00582	-0,00909
	2	-0,00121	-0,01273	-0,01527	-0,00509	-0,00836
	4	+0,00182	-0,00836	-0,01200	-0,00254	-0,00545
	6	+0,00473	-0,00291	-0,00727	+0,00145	-0,00109
	8	+0,00655	+0,00072	-0,00218	+0,00400	+0,00218
	10	+0,00691	+0,00291	+0,00072	+0,00509	+0,00400
	Mitternacht	+0,00763	+0,00618	+0,00436	+0,00691	+0,00618
	14	+0,00836	+0,00800	+0,00655	+0,00836	+0,00800
	16	+0,00945	+0,00727	+0,00509	+0,00873	+0,00764
	18	+0,00836	+0,00327	+0,00109	+0,00655	+0,00473
	20	+0,00618	-0,00400	-0,01763	+0,00218	-0,00109
	22	+0,00145	-0,01054	-0,00273	-0,00327	-0,00618
	Mittel	+0,00409	-0,00193	-0,00436	+0,00218	0,00000

Zusammen-  
hang zwi-  
schen dem  
Barometer-  
stande u. der  
Witterung.

Kämtz (1) hat eine Arbeit über die Beziehungen zwischen dem Barometerstand einerseits und der regnerischen oder heiteren Witterung andererseits veröffentlicht. Das Beobachtungsmaterial hat zwar nur locale Bedeutung für Dorpat, die Methode der Behandlung aber ist von allgemeinerem Interesse.

Abhängigkeit  
des Barome-  
terstandes  
von der Wind-  
richtung.

Es ist hinlänglich bekannt, daß der mittlere Barometerstand eines Ortes nicht allein von der Höhe über der Meeresfläche, sondern auch von der herrschenden Windrichtung abhängig ist, und daß in noch viel höherem Grad der Unterschied des Barometerstandes zweier nicht nahezu in einer Verticalen gelegenen Orte durch temporäre Winde modificirt werden kann. Maury (2) hat zu diesen Erfahrungen einen interessanten und in großem Maßstabe gewonnenen Beitrag geliefert, indem er Herndon's am westlichen und östlichen Abhang der Anden angestellte Barometerbeobachtungen einer Discussion unterwarf. Letzterer hatte seine Höhenbeobachtungen gleichzeitig mit dem Barometer und durch Siedepunctbestimmungen gemacht, und diese gaben übereinstimmend das Resultat, daß durch die Stauung der Passatwinde auf dem östlichen Abhang der Anden, wie Maury sich ausdrückt, ein Abdruck der Gebirgsform in der Dichte der Atmosphäre sich wieder-

(1) Instit. 1855, 178. — (2) Sill. Am. J. [2] XIX, 385.

findet, indem in beträchtlicher Höhe der Siedepunct des Wassers noch eben so hoch, wie am Spiegel des Meeres gefunden wurde. Bezüglich der Detailausführung dieses interessanten Resultates verweisen wir auf die Abhandlung.

J. D. Forbes (1) hat Bemerkungen über die Formel mitgetheilt, welche zur Berechnung der hypsothermometrischen Beobachtungen dient. Die Siedepunktserniedrigung  $T$  in Fahrenheit'schen Graden, die Höhe  $h$  in engl. Füssen ausgedrückt, hält er die Formel  $h = 535 \cdot T$  für Höhen unter 12000 engl. Fufs für ausreichend, die Formel  $h = 517 T + T^2$  aber für genauer und in allen Fällen für genügend.

Thermometrische Höhenmessung.

Soret (2) hat eine vergleichende Darstellung der von Forbes (3) und Regnault (4) construirten Hypsothermometer gegeben und die Fehlerquellen erörtert, welche bei dem Gebrauche von Einfluß sein können. Er giebt dem Regnault'schen Instrumente unbedingt den Vorzug, glaubt aber, daß es allerdings den Gebrauch wesentlich erleichtere, wenn man sich einer so einfachen Formel bediene, wie Forbes sie vorgeschlagen hat. Soret giebt dieser Formel den folgenden numerischen Ausdruck:  $h = 294^m \cdot T$ , worin  $T$  die Siedepunctsdifferenz der beiden Stationen in Celsius'schen Graden,  $h$  die Höhendifferenz in Metern bedeutet. Wenn die Siedepuncte beider Stationen zwischen  $100^\circ$  und  $90^\circ$  liegen, ist der größtmögliche Fehler 24 Meter, liegen jene zwischen  $89^\circ$  und  $100^\circ$ , so steigt der größtmögliche Fehler auf 32 Meter, liegen jene zwischen  $85^\circ$  und  $100^\circ$ , so steigt er auf 93 Meter; obgleich er in den meisten Fällen, namentlich bei kleinen Siedepunctsdifferenzen, weit geringer sein wird. Uebrigens bedarf die Soret'sche Formel noch einer Correction wegen der Temperatur der Luft, welche der Autor folgendermassen an-

(1) Sill. Am. J. [2] XX, 117, aus Edinb. Phil. J. [2] I, 174. —

(2) Arch. ph. nat. XXX, 290. — (3) Edinb. Phil. Trans. XV, 409; Proceed. of the Royal Soc. of Edinb. III, 261. — (4) Ann. ch. phys. [3] XIV, 196.

giebt : Man multiplicirt den tausendsten Theil der Höhen-differenz mit der doppelten Summe der Temperaturen an den beiden Stationen. Die Correction ist positiv oder negativ, je nachdem die Temperaturensomme das eine oder das andere Zeichen hat.

Bestimmung  
der Höhe der  
Wolken.

Pouillet (1) hat eine sinnreiche Anwendung von der Photographie auf die Bestimmung der Höhe der Wolken gemacht. Es dienen dabei zwei ganz gleiche photographische Apparate, welche in 100 Meter Abstand von einander, die optische Axe vertical aufwärts gerichtet, aufgestellt werden, um in beiden im nämlichen Augenblick ein Bild des Wolkenhimmels zu nehmen. Wenn die Objective eine Brennweite von 60 Centimeter haben, so darf man annehmen, daß die Umrisse aller Gegenstände von mehr als 600 Metern Entfernung hinlänglich scharf auf der nämlichen Bildfläche sich darstellen. Gesetzt, jeder Apparat umfasse ein konisches Feld von  $28^\circ$  Grad Winkel an der Spitze, so ist in diesem Kegel der Durchmesser jedes zur verticalen Axe rechtwinkligen Querschnittes halb so groß, als der Abstand von der Spitze des Kegels. Daraus läßt sich entnehmen, daß die verticalen Kegel der beiden Apparate in 200 Meter Höhe sich zu durchdringen beginnen, und in größerer Höhe ein immer weiteres gemeinschaftliches Feld gewinnen. Vermöge der Aehnlichkeit der Dreiecke verhält sich die Höhe  $h$  irgend einer Horizontalschicht über dem Apparat zur Focaldistanz  $f$  des Objectivs, wie eine in jener Horizontalebene gelegene Dimension  $d$  zu ihrem photographischen Bilde  $p$ . Wählt man als diese Dimension die Länge der Standlinie, an deren Endpunkten die beiden Apparate aufgestellt werden (also im oben angenommenen Falle 100 Meter), so kann für jede, höher als 600 Meter gelegene Horizontalebene die Länge  $p$  des Bildes der in jener Ebene liegenden Dimension  $d$  leicht gefunden werden.

(1) Compt. rend. XL, 1157; Instit. 1855, 190; Arch. ph. nat. XXX, 64.

In beiden Apparaten sind die Bildflächen so eingepaßt, daß die verlängerte optische Axe gerade die Mitte der Bildfläche trifft. In diesen Punct fällt daher in jedem Apparat das Bild aller vertical über seinem Standorte gelegenen Puncte. Nimmt man nun für eine bestimmte Wolke, welche sich unzweideutig im gemeinschaftlichen Felde beider Apparate abgebildet hat, die Coordinaten so, daß die Abscissen mit der Standlinie parallel laufen, so ist der Unterschied der Abscissen desselben Wolkenflecks auf beiden Bildern zugleich das Bild  $p$  der Standlinie, diese mit der Wolke in gleicher Horizontalebene gedacht. Man kann daher mit Benutzung des Ausdrucks

$$h = \frac{d \cdot f}{p}$$

die Höhe der Wolke finden, nachdem man  $p$  mit Sorgfalt ermittelt hat. Wenn diese letztere Bestimmung hinlängliche Genauigkeit zulassen soll, darf die Standlinie an sich nicht zu klein gewählt werden. Je größer sie aber ist, desto mehr reducirt sich das gemeinschaftliche Feld im Sinne der Standlinie; daher es vortheilhaft erscheint, für verschiedene Wolkenhöhen auch verschieden lange Standlinien anzuwenden. Pouillet schlägt vor

für die Höhe		eine Standlinie von
von 1000 bis	3000 Meter	100 Meter
" 3000 "	9000 "	800 "
" 9000 "	15000 "	600 "

und ist der Ansicht, daß unter diesen Umständen es immer leicht sein werde, die Wolkenhöhe bei einiger Sorgfalt im Beobachten doch mindestens auf  $\frac{1}{100}$  ihres Werthes genau zu bestimmen. — Freilich ist das beschriebene Verfahren in dieser Einfachheit nur auf die Höhenbestimmung von Wolken in der Nähe des Zeniths anwendbar.

H. Schröder(1) hat eine Hypothese über die Entstehung

Entstehung  
der  
Erdbeben.

(1) Ueber die Ursache von Ebbe und Fluth und einige bisher nicht beachtete wahrscheinliche Wirkungen derselben Ursache, von Dr. H. Schröder; Mannheim 1855.

Entstehung  
der  
Erdbeben.

der Erdbeben, sowie über die Ursache vieler Gebirgshebungen, welche schon von Perrey und Elie de Beaumont (1) aufgestellt worden war, in einer besondern Schrift weiter ausgeführt. Jene Hypothese besteht darin, dafs im flüssigen Erdinnern, ähnlich wie auf dem Ocean, durch die Anziehung des Mondes Ebbe und Fluth erzeugt werde, und dafs die Fluthwelle auf die verhältnißmäfsig dünne Erdrinde einen Druck ausübe, welcher zu den oben genannten Phänomenen Veranlassung gebe.

F. Höfer (2) schreibt die Entstehung der Erdbeben nicht der innern Erdwärme zu, welche er für zu hypothetisch hält, sondern vielmehr der plötzlichen Entladung von im Erdinnern angesammelter Electricität. Er will, dafs man überhaupt die Stürme in drei Klassen theile: 1) atmosphärische Stürme, 2) unterirdische Stürme, 3) gemischte Stürme, welche letztere durch den Uebergang der Electricität von der Erdrinde zur Atmosphäre oder umgekehrt erzeugt würden. Bei den eigentlich terrestrischen Stürmen entzünde der electrische Funke verbrennliche Substanzen in der Nähe der Erdoberfläche, und hierdurch entstehen nach Höfer die vulkanischen Eruptionen.

Poey (3) ist der Ansicht, dafs der bei Orkanen verminderte Luftdruck (er berechnet für den 1844 auf Cuba wüthenden Sturm bei 1000 Meilen Durchmesser des Wirbels eine Druckabnahme von 200 Billionen Tonnen) Ursache von Erdbeben sein könne, und dafs darum auch, wie im atmosphärischen Wirbel, so in dem durch ihn hervorgerufenen unterirdischen Wirbel, Stellen der Bewegung von solchen der Ruhe nicht allzuweit entfernt sein könnten.

Ein neuer Erdbebenmesser ist von Kreil (4) angegeben worden.

(1) Jahresber. f. 1854, 111. — (2) Compt. rend. XL, 1184; Instit. 1855, 198. — (3) Compt. rend. XLI, 585. — (4) Wien. Acad. Ber. XV, 370.

Villeneuve (1) glaubt zwischen den Luftströmungen, verbunden mit den davon abhängigen Barometerschwankungen, einerseits und den magnet-electrischen Strömungen in der Erdrinde andererseits eine nothwendige Beziehung aufgefunden zu haben.

Beziehungen  
zwischen  
Luft-  
strömungen  
und Erd-  
magnetismus.

Oppel (2) nahm von einer gelegentlichen Beobachtung der Entstehung eines schrillenden Tones in der Nähe der mit vierfachem Gitter besetzten Eisenbahnbrücke, welche bei Frankfurt über den Main führt, Anlaß zu einer sehr gründlich und ausführlich entwickelten Theorie dieser Erscheinung. Dieselbe bestand im Allgemeinen darin, daß nach jedem Schusse der auf einem dicht angrenzenden Uferplatze im Feuer exercirenden Truppen ein schrillender Ton gehört wurde, welcher während einer Secunde an Tonhöhe und Tonstärke sehr rapid abnahm. Die theoretischen Entwicklungen, welche Oppel gegeben hat, gründen sich auf die Annahme, daß die Aufeinanderfolge der von den Gitterstäben des Geländers zurückgeworfenen Streifen der Hauptschallwelle des Schusses jenen Ton bilde, und es folgt allerdings aus dieser Annahme, daß der Ton an Höhe und Stärke rasch herabgehen müsse, so wie überhaupt der Umstand, daß die nachträglich von Oppel an Ort und Stelle angestellten Beobachtungen den Consequenzen seiner Theorie in keiner Weise widersprachen, jener Annahme zur Bestätigung dient. Eigentlich quantitative Versuchsergebnisse, welche den von Oppel so reichlich abgeleiteten Consequenzen zur Controle hätten dienen können, waren wegen des ungemein raschen Verlaufs des ganzen Phänomens kaum zu erhalten. Doch stimmte die beobachtete Dauer desselben nahe genug mit der aus der Schallgeschwindigkeit berechneten, und die Tonhöhe ging

Akustik.  
Tonbildung  
durch  
Reflexion an  
Gittern.

**Tonbildung durch Reflexion an Gittern.** niemals unter die Grenze herab, welche aus dem Abstand der Gitterstäbe für die Tiefe sich berechnete, nämlich das zweigestrichene  $c$ . Die sonstigen mannichfaltig combinirten Schlußfolgerungen beziehen sich namentlich auf die Aenderungen des Tones, welche durch Platzwechsel der primären Tonquelle oder des Hörenden veranlaßt werden; insbesondere auf die Bestimmung der letzteren Elemente für die Forderung, daß die Tonhöhe um irgend beliebige harmonische Intervalle sich ändere; ferner auf das Gesetz, nach welchem die Tonhöhe für gegebene Placirung der Schallquelle und des Hörenden sinkt, und welches Oppel sowohl durch Curven versinnlicht und in Noten melodisch ausdrückt, als er auch einen Apparat beschreibt, mittelst dessen man auf der Schwungmaschine das Sinken des Tones nachahmen soll. — Sehr gegründet erscheint die Bemerkung des genannten Forschers, daß durch zahlreiche, einander rasch folgende Schallreflexionen zwischen nahen Wänden ein ähnliches Phänomen entstehen müsse. Viele werden die von Oppel erwähnte Beobachtung eines hohen schmetternden Tones unter den angeführten Umständen ebenfalls gemacht haben.

**Interferenz der Schallwellen.**

Lissajous (1) hat einen schönen akustischen Versuch beschrieben, welcher die Interferenz der Schallwellen beweist. Wenn eine Kreisscheibe im Mittelpunkt befestigt und so in Schwingungen versetzt ist, daß sie sich in einzelne Sektoren, getrennt durch radiale Knotenlinien, theilt, so schwingen bekanntlich je zwei angrenzende Sektoren in entgegengesetztem Sinne. Hat man aus Pappe eine Scheibe so ausgeschnitten, daß dieselbe abwechselnd einen um den andern Sector der schwingenden Scheibe deckt, so tritt der Ton, selbst wenn er schon beinahe verklungen war, wieder deutlich hervor, wenn man die Pappe in paralleler Lage der Klangscheibe nähert. Selbst durch Annähern

(1) Compt. rend. XL, 138; Instit. 1855, 27; Arch. ph. nat. XXVIII, 139.

der Hand oder Decken mit einem Schnupftuche erhält man den Effect, wenn auch in geringerem Mafse. Dreht man die Sektoren von Pappe, so dafs sie gleichviel von je zwei aneinander grenzenden Sektoren der Klangscheibe decken, so ist die verstärkende Wirkung völlig geschwunden. Auch bei transversal schwingenden Stäben erzielte Lissajous eine entschiedene Tonverstärkung durch alternirendes Decken und Freilassen der Abtheilungen.

Interferenz  
der Schall-  
wellen.

Lissajous (1) hat ferner ein Mittel angegeben, die Schallschwingungen entweder einem Beobachter, oder auch einem ganzen Auditorium anschaulich zu machen. Eine Stimmgabel trägt am freien Ende einer ihrer Zinken einen Spiegel, welcher den Strahl einer Lichtflamme in das Auge des Beobachters oder im dunkeln Zimmer auf eine weifse Wand zurückwirft. Sobald die Gabel in Tonschwingungen versetzt wird, verlängert sich das Spiegelbild der Flamme in der Längenrichtung der Gabel durch Uebereinanderlagerung der Bilder bei verschiedener Neigung der Zinken, vermöge der Dauer des Netzhautindrucks. Wird aber die Gabel in angemessene Rotation versetzt, so erblickt man entweder im Spiegel, oder objectiv an der Wand, die sinoïdalen Wellencurven, und zwar eine ziemliche Anzahl derselben vermöge der Dauer des Netzhautindrucks. Lissajous hat die Methode auch zur Veranschaulichung der Stöße oder Schwebungen benutzt, welche zwei nahezu gleich gestimmte Gabeln gaben. Es ist hierzu nur erforderlich, den von der ersten Gabel reflectirten Strahl auf eine spiegelnde Fläche fallen zu lassen, welche an der Zinke der zweiten Gabel angebracht ist. Die Stöße stellen sich als periodische Verlängerungen und Verkürzungen des Spiegelbildes der Lichtflamme dar.

Veranschau-  
lichung der  
Schall-  
schwingun-  
gen.

In einer weiteren Mittheilung beschreibt Lissajous (2) einige Anwendungen seiner Methode. Er stellte eine Gabel

(1) Compt. rend. XLI, 98; Instit. 1855, 245; Arch. ph. nat. XXX, 159. — (2) Compt. rend. XLI, 814; Instit. 1855, 402.



Veranschau-  
lichung der  
Schall-  
schwingun-  
gen.

rechtwinkelig gegen die andere so, daß die convexen Seiten der Zinken einander zugekehrt waren. An zwei einander gegenüberstehenden Enden waren Spiegel angebracht, oder die Flächen so gut polirt, daß sie selbst hinlänglich spiegelten. Ein Strahl einer Lampe, welcher durch eine kleine Oeffnung gegangen war, fiel auf die erste Gabel, von dieser reflectirt auf die zweite, und das Spiegelbild in dieser beobachtete Lissajous mit einem kleinen Fernrohr. Wenn beide Gabeln schwingen, so bewegen sie das Bild in zwei zu einander rechtwinkelligen Richtungen. Sind die beiden Gabeln im Einklang, so beschreibt das Bild in Folge der beiden Bewegungen eine Ellipse, welche in einen Kreis oder eine Gerade übergeht, je nachdem die Schwingungsweiten gleich sind, oder eine derselben Null ist. Beim Abklingen der Gabeln wird die Curve kleiner, indem sie sich selbst ähnlich bleibt, vorausgesetzt, daß die Amplituden beider Gabeln einerlei Verhältniß beibehalten. Man kann aus der Curve erkennen, ob die beiden Gabeln gleichzeitig durch die Gleichgewichtslage gehen, oder ob ein größerer oder kleinerer Phasenunterschied vorhanden ist.

Sind beide Gabeln nicht genau im Einklang gestimmt, so behält die leuchtende Curve ihre feste Lage nicht länger bei, sondern rotirt; ihre verschiedenen Lagen entsprechen jede einem bestimmten Phasenunterschiede, zwei volle Umgänge entsprechen Einer Schwebung. Lissajous bemerkt, daß vermittelt dieses optischen Hilfsmittels selbst ein Tauber im Stande sei, die Uebereinstimmung zweier Stimmgabeln mit einer Genauigkeit von 1 Schwingung auf 30000 herzustellen oder zu erkennen. — Es ergab sich, als zwei Stimmgabeln auf die nämliche Unterlage aufgeschraubt wurden, daß die Stöße nicht, wie Savart annahm, von den schwingenden Körpern selbst ausgehen, indem diese aufeinander reagiren, sondern daß sie allein durch Interferenz der Schallwellen in der Luft entstehen. Die kleinen Aenderungen, welche die Resonanzkästen, oder sonstigen

Unterlagen, mit welchen die Stimmgabeln in Verbindung gesetzt werden, in deren Tonhöhe hervorbringen, sind nicht mit dem Ohr, wohl aber auf optischem Wege noch wahrnehmbar. Lissajous hat die Formen der Curven berechnet, welche entstehen, wenn eine Gabel die 2-, 3- oder 4-fache Schwingungszahl der andern hat. Die Curven sind für diese Tonverhältnisse characteristisch. Sie stehen fest, wenn jene Verhältnisse der Schwingungszahlen in aller Genauigkeit vorhanden sind; bei der geringsten Abweichung davon aber beginnen sie zu rotiren. Hiernach glaubt Lissajous, dafs es möglich sei, auf optischem Wege alle musikalischen Intervalle in gröfster Reinheit abzustimmen.

Veranschaulichung der Schall-schwingungen.

Lissajous(1) macht auf das stetige Steigen der Tonhöhe des Normal  $a_1$  der Orchester aufmerksam und auf die Nachtheile, welche hieraus hervorgehen müssen. Zu Anfang des 18. Jahrhunderts hatte das  $a_1$  in den Pariser Orchestern nach Sauveur 405 Schwingungen, Lissajous bestimmte 1855 das  $a_1$  der grofsen Oper zu 449 Schwingungen. Er macht den Vorschlag, dafs man, um ferneren Aenderungen des Normaltones und den damit verbundenen Uebelständen vorzubeugen, das  $h_1$  gerade zu 500 Schwingungen annehmen möge, wo das  $a_1$  alsdann 445,449 Schwingungen erhalten würde, sehr nahe übereinstimmend mit dem dermaligen Stande an der grofsen Oper zu Paris. Wenn man bedenkt, dafs bereits 1834 auf Antrag Scheibler's die Fixirung des Normaltones  $a_1$  zu 440 Schwingungen von der Versammlung deutscher Naturforscher beschlossen wurde, und diese Zahl in akustischen Untersuchungen und Schriften fast überall Aufnahme gefunden hat, so dürfte es doch am Gerathensten sein, bei dieser Bestimmung zu bleiben, zumal, da vorerst keine Aussicht ist, dafs die Orchester derartige Bestimmungen überhaupt berücksichtigen.

Fixirung der Schwingungszahlen.

(1) Cosmos VI, 598; Sill. Am. J. [2] XX, 262.

Cagniard-Latour (1) behauptet, allein durch plötzliches Drehen oder Senken des Kopfes, oder durch verticale Oscillationen des Körpers auf den gehobenen Fußspitzen bei weit geöffnetem Munde, den Ton  $a_1$  von 420 Schwingungen sammt seiner höheren Doppeloctave, oder auch  $g_1$  sammt seiner höheren Doppeloctave in seinem Gehöre hervorrufen, und die so erzeugten subjectiven Töne bei akustischen oder musikalischen Arbeiten benutzen zu können. Auch dadurch, daß er die eine Hand flach auf die Ohrmuschel legte und mit den Fingern der anderen Hand kurze Stöße dagegen führte, erhielt Cagniard-Latour ähnliche Töne.

Mathematische Theorie der Tonleiter und der Accorde.

Vincent (2) hat eine Abhandlung über die mathematische Theorie der Tonleiter und der Accorde veröffentlicht. Ganz übereinstimmend mit längst Bekanntem (3) definirt er den Unterschied der älteren (vorchristlichen) und neueren Musik dahin, daß man im Alterthum das Quartenintervall ohne Rücksicht auf harmonische Verhältnisse untereingetheilt habe, daß dagegen die neuere Musik durch das Quintenintervall und dessen Untereintheilung in die große und kleine Terz characterisirt sei. Vincent hätte für die Behauptung, daß diese beiden Terzen, in harmonischer Verbindung der Töne, im Alterthum gebräuchlich gewesen seien, die historischen Belege beifügen können, da diese nicht allzubekannt sein dürften. Die Töne unserer Durtonleiter werden von Vincent durch einen aufwärts und abwärts an  $c$  angeschlossenen Duraccord und durch Zufügung noch einer kleinen Terz nach Oben und Unten abgeleitet, so daß sich folgende Verhältnisse herausstellen :

$$\begin{array}{ccccccc} d & f & a & c_1 & e_1 & g_1 & h_1 \\ \frac{5}{9} & \frac{2}{8} & \frac{5}{6} & 1 & \frac{5}{4} & \frac{8}{2} & \frac{15}{8} \end{array}$$

(1) Instit. 1855, 102. — (2) Compt. rend. XLI, 808. 1116. 1206. —

(3) F. W. Opelt, Allgem. Theorie der Musik; Leipzig 1852.

In eine nämliche Octave versetzt, erhält man hieraus die Reihe :

$c_1$	$d_1$	$e_1$	$f_1$	$g_1$	$a_1$	$h_1$	$c_2$
1	$\frac{10}{9}$	$\frac{5}{4}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{3}$	$\frac{15}{8}$	2

Mathematische Theorie der Tonleiter und der Accorde.

wo also  $d_1$  eine andere Stelle erhält, als ihm durch den Intervallenwerth  $\frac{10}{9}$  gewöhnlich angewiesen wird. Vincent legt auf diesen Umstand großen Werth und giebt an, daß Delezenne in seinen *Expériences et observations sur le Ré de la gamme* (1) durch äußerst feine Versuche die näher an  $c_1$  als an  $e_1$  gelegene Stellung des  $d_1$  nachgewiesen habe. Die Versuche Delezenne's sind uns leider nicht zugänglich, was aber die theoretische Begründung der neuen Stellung durch Vincent betrifft, so können wir nicht finden, daß sie der Ableitung des  $d_1$  wie sie Chladni, Opelt u. A. gegeben haben, als Quinte der Quinte, irgend vorzuziehen sei. Noch weniger aber können wir damit übereinstimmen, daß man in einer mathematischen Theorie der Harmonie einen eigenen Grundaccord  $h, d_1, f_1$  für die Disharmonieen annimmt, um daraus eine zweite Tonleiter abzuleiten, und so zu Doppelwerthen für alle Töne unserer Durtonleiter zu gelangen. Vincent erhält auf diese Weise zwei verschiedene Tonsysteme, das eine für die von ihm sogenannte *harmonie consonnante*, das andere für die *harmonie dissonnante*, welche dann theilweise durch die gleichschwebende Temperatur vermittelt werden sollen. Es ist aber zum Theil schon in Chladni's Akustik und vollständiger in dem oben angeführten Werke von Opelt aus weit einfacheren Principien entwickelt, warum die aus dem Harmoniegesetze entsprungene Tonleiter nicht jeder Tonart die nothwendigen Intervalle bieten kann, wie groß die Abweichungen sind, und in wie weit die gleichschwebende Temperatur das Fehlende zu ergänzen vermag. — In einem weiteren Theile seiner Arbeit wendet Vincent die nämliche Theorie auch auf die Molltonleiter an.

(1) Mém. de la Soc. Impér. des sciences de Lille, II (1852).

Schwingun-  
gen der Luft  
in Pfeifen.

Ueber die Schwingungsbewegung der Luft in cylindrischen, sphärischen und konischen Pfeifen hat Zammerner (1) eine Untersuchung mitgetheilt. In der geschichtlichen Einleitung wird erörtert, daß die analytischen Entwicklungen von Bernoulli (2), Euler (3), Lagrange (4), Poisson (5), Hopkins (6) und Quet (7) sich der Lösung des Problems der cylindrischen Pfeifen nur ganz allmählig genähert haben, ohne dieselbe bis jetzt vollständig geben zu können. Auch in der in einem Nachtrag erwähnten schönen analytischen Arbeit von Duhamel (8) ist dieß noch nicht mit Berücksichtigung aller durch das Experiment nachgewiesenen Eigenthümlichkeiten geschehen. In derselben Arbeit sind auf rein analytischem Wege Formeln für die Luftschwingungen in konischen Pfeifen entwickelt, welchen es jedoch an allen experimentellen Anhaltspunkten fehlte. — Ein zweiter Theil der Einleitung behandelt die seither angestellten Experimentaluntersuchungen über cylindrische Pfeifen; insbesondere diejenigen von Savart (9), Hopkins (10), Wertheim (11), und Masson (12). Wertheim hat, wie in diesen Berichten mitgetheilt wurde, auszumitteln gesucht, um wie viel bei verschiedener Weite der Cylinder die Welle eines Pfeifentones länger sei, als das Doppelte der beiderseits offenen, oder das Vierfache der einerseits geschlossenen Röhren, und er gelangte zu den Ausdrücken :

$$\lambda = 2 l + 1,323 d$$

$$\lambda = 4 l + 1,492 d$$

- (1) Compt. rend. XLI, 951; Instit. 1855, 418; Arch. ph. nat. XXX, 389; ausführlicher (1856) Pogg. Ann. XCVII, 178. — (2) Mémoires de l'Acad. de Paris, 1762, 481. — (3) Nov. Comment. Acad. Petrop., XVI. — (4) Mélanges phys. et mathém. de la Soc. de Turin, I u. II. — (5) Mém. de l'Acad. royale de France, 1817, II, 304. — (6) Trans. of the Cambridge Phil. Soc., Tom. V; Pogg. Ann. XLIV, 246. 608. — (7) Journ. des mathém. pures et appl. par Liouville, XX, 1. — (8) Ebendas. XIV, 49. — (9) Ann. ch. phys. [2] XXIV, XXIX, XXX, LIII, LXVII. — (10) Pogg. Ann. XLIV, 246. 608. — (11) Ann. ch. phys. [8] XXXI, 385; Jahresber. f. 1851, 118. — (12) Ann. ch. phys. [8] XL, 333; Jahresber. f. 1853, 188.

wonach also der Ueberschuß dem Durchmesser der Cylinder einfach proportional wäre. Für solche Pfeifen, die mit Deckeln versehen wurden, welche centrale Oeffnungen vom Durchmesser  $\delta$  hatten, fand Wertheim

$$\lambda = 2l + 1,826 \left( d - \frac{\delta}{2} + \frac{d^2}{2\delta} \right); \quad \lambda = 4l + 1,492 \left( d - \delta + \frac{d^2}{\delta} \right)$$

Masson verwarf in seiner Arbeit die Aufsuchung der Knotenflächen durch eingeschobene Kolben, jedoch, wie aus Zamminer's Untersuchung hervorgeht, ohne allen reellen Grund, und wählte statt dessen die Aufsuchung der Schwingungsbäuche, durch seitliches Oeffnen und Wiederschließen der Röhre, bis diejenige Stelle gefunden war, welche geöffnet werden konnte, ohne daß der Ton sich änderte. Es ist einleuchtend, wie beschwerlich diese Methode ist, und zudem führte sie Masson auf Irrthümer, wie den, daß in der Nähe der Anblaseöffnung eine Welle zwischen zwei Schwingungsbäuchen ohne dazwischenliegende Schwingungsknoten befindlich sei (1); während Zamminer zeigte, daß hier ein nahe an der Anblaseöffnung liegender Schwingungsknoten übersehen worden war.

Zamminer erregte die Töne durch einen über die Röhrenmündung getriebenen bandförmigen Luftstrom, und bestimmte die Tonhöhe durch Gleichstimmung der Saite an einem verticalen Weber'schen Monochorde. Er zeigte, daß weder die Art des Anblasens, noch das Einschieben eines Kolbens eine merkliche Störung in der Anordnung der Schwingungsknoten, wie sie die Theorie cylindrischer Pfeifen für den Grundton und die harmonischen Obertöne an giebt, hervorbringt. Er fand ferner, daß der Unterschied

(1) Wenn Masson in einer neueren Mittheilung (Compt. rend. XLII, 636; Instit. 1856, 140), worin er die von Zamminer einige Monate früher über die kegelförmigen Pfeifen publicirten Resultate theilweise als seine eigenen reproducirt, ohne der früheren Publication zu erwähnen, seine experimentellen Resultate, sowie seine unklare Theorie über die cylindrischen Pfeifen vollständig aufrecht erhalten zu können behauptet, so wird er darin schwerlich die Beistimmung anderer Physiker finden.

Schwingun-  
gen der Luft  
in Pfeifen.

zwischen der Wellenlänge und der doppelten oder vierfachen Röhrenlänge nicht, wie Wertheim annahm, einfach der Weite der Röhre proportional, sondern bei kürzeren Röhren verhältnismäßig kleiner sei. Ferner ergab sich, daß die Correction wegen Verengung der Röhrenmündung keineswegs von dem Verhältniß der Lumina der Mündung des Deckels und der Röhre allein abhängig sei, sondern daß eine Verengung der Mündung bis zu einem nämlichen aliquoten Theil um so stärker auf Erniedrigung des Tones wirke, je kürzer die Röhre sei. Die kritischen Bemerkungen, welche Wertheim (1) in Bezug auf diesen Theil von Zamminer's Arbeit machte, daß die Versuche zu wenig zahlreich, und nicht unter hinreichend mannichfaltigen Umständen angestellt seien, daß nicht immer die Substanz namhaft gemacht sei, woraus die Röhren bestanden, daß die angewendete Interpolationsformel nicht allgemein gültig sei (Zamminer hatte dies selbst ausdrücklich bemerkt, was Wertheim und Masson in ihren Entgegnungen völlig zu ignoriren scheinen), vermögen die Richtigkeit der gezogenen Schlüsse nicht zu schwächen.

Zamminer zeigte ferner, wie durch eine nämliche Verengung der Röhrenmündung die harmonischen Obertöne verhältnismäßig weniger afficirt werden, als der Grundton einer Pfeife, und er machte Anwendung von diesem Satze auf die Erläuterung des Baues der Flöte, insbesondere auf die Function der oberhalb des Mundloches angebrachten, durch einen verschiebbaren Pfropf veränderlichen Kammer, indem er zeigte, wie diese diene, das richtige harmonische Verhältniß zwischen dem Grundton und den Obertönen, welches durch das gegen das Lumen der Röhre verengte Mundloch beeinträchtigt ist, wieder herzustellen.

Die Versuche über sphärische Pfeifen stellte Zamminer an hohlen Halbkugeln an, welche durch Deckel, mit im Verhältniß zum Kugelhalbmesser kleinen centralen

(1) Compt. rend. XLII, 498; Arch. ph. nat. XXXI, 886.

Oeffnungen, geschlossen waren. Das Gesetz der akustischen Aehnlichkeit bestätigte sich bei diesen Versuchen vollkommen. Da dieselben übrigens zu allgemeineren Gesetzmäßigkeiten nicht geführt haben, so sollen hier die Mittelwerthe der Versuchsergebnisse mitgetheilt werden.

Schwingungen der Luft in Pfeifen.

Halbkugel	Halbmesser der Kugel	Weite der centralen Oeffnung
a	125 <sup>mm</sup>	20 <sup>mm</sup>
b	50 ,0	8
c	37 ,5	6
d	25 ,0	4

Die Viertelwellen der mit diesen Kugeln erhaltenen Töne hatten folgende Längen in Millimetern :

	a	b	c	d
Grundton	1196,2	348,9	—	—
1. Oberton	594,3	238,3	179,5	119,1
2. Oberton	43,5	—	—	—

Die Versuche an folgenden konischen Röhren von Weisblech :

Röhre	Oberer Durchm.	Unterer Durchm.	Verhältniſſe beider
1	16 <sup>mm</sup> ,6	16,6	1,000
2	15 ,4	18,2	1,182
3	13 ,9	19,0	1,367
4	11 ,8	23,5	1,991
5	8 ,6	25,8	3,000
6	6 ,6	26,1	3,955
7	0 ,0	28,9	∞

welche sämmtlich 485<sup>mm</sup>,4 lang und so abgemessen waren, daß sie sehr nahe gleiche Luftvolumina einschlossen, deren Conicität sich innerhalb der Grenzen hielt, wie sie bei Blasinstrumenten vorkommen, ergaben sämmtlich, selbst mit Einschluss des oben ganz geschlossenen Kegels, einerlei Grundton und, wenn sie beiderseits offen angeblasen wurden, auch die nämlichen Obertöne, wie ein gleich langes cylindrisches Rohr. Wurden die Röhren am engeren Ende geschlossen, am weiteren angeblasen, so ergaben sich die folgenden Obertöne :



Schwingun-  
gen der Luft  
in Pfeifen.

Röhre :	1	2	3	4	5	6	7
Grundton . . .	820,6	785,6	727,8	624,5	572,8	529,9	411,3
1. Oberton . .	273,2	271,2	268,1	263,9	254,8		204,4
2. Oberton . .	168,9	162,4	161,7	158,7	155,7		136,7

deren Verhältniß zum Grundton sich stetig nach dem Grade der Conicität ändert. An der einen Grenze steht der Cylinder mit der Reihe 1, 3, 5 . . ; an der andern der ganze Kegel Nr. 7, dessen Obertöne die Reihe 1, 2, 3 . . . enthalten.

Wurde das weitere Ende geschlossen und am engeren angeblasen, so ergaben sich folgende Töne :

Röhre :	1	2	3	4	5
Grundton	820,6	850,4	988,8	1103,5	1348,8
1. Oberton	273,2	273,9	274,1	274,1	274,8
2. Oberton	168,9	162,5	162,5	164,3	162,4

Es ist hieraus ersichtlich, wie viel weniger die Obertöne durch die Abweichung der Röhre von der cylindrischen Gestalt afficirt werden, als die Grundtöne, so daß die Unterschiede beim zweiten Oberton schon innerhalb der Fehlergrenze liegen.

Daraus, daß die beiderseits offenen konischen Röhren die gleichen Grundtöne und Obertöne geben, wie die cylindrischen, folgt, daß die Schwingungsbäuche bei der Unterabtheilung in Knotenräume gleiche Abstände behaupten. Nicht das Gleiche findet bezüglich der Schwingungsknoten statt, wie sich Zamminer durch Eintauchen der konischen Röhren in Wasser überzeugte, eine Methode, deren Anwendbarkeit zuvor an den cylindrischen Pfeifen erprobt worden war. Die Knotenflächen liegen immer dem engeren Theile der Röhre näher. Die Formeln, welche die Lage der Knotenflächen, sowie die Tonhöhe der einerseits geschlossenen konischen Pfeifen allgemein angeben, hat Zamminer unabhängig von Duhamel's allgemeineren und früher publicirten Entwicklungen auf einem elementareren Wege abgeleitet. In einer fortschreitenden Verdichtungshalbwellen, welche ein cylindrisches Rohr von der Länge L

eben gerade erfüllt, ist die Verdichtung und Oscillations- Schwingungen der Luft in Pfeifen.  
geschwindigkeit in einem Abstand  $x$  vom Ende der Röhre

proportional dem Ausdruck  $\sin \pi \frac{x}{L}$ . Tritt die Welle aber in ein konisches Rohr ein, dessen beide Mündungen die Durchmesser  $d$  und  $D$  haben, so ist der Verdichtungs- und Schwingungszustand der Luft in dem Rohre, da die lebendige Kraft, vermöge der immer gleichbleibenden Fortpflanzungsgeschwindigkeit, sich auf Schichten von stets gleicher Dicke aber zunehmendem Querschnitte überträgt, vermöge des Satzes der Erhaltung der lebendigen Kraft, proportional dem Ausdrücke

$$\frac{\sin \pi \frac{x}{L}}{d + \frac{(D-d)x}{L}}$$

An die Stelle, wo dieser Ausdruck seinen größten Werth annimmt, fällt, wenn der stehende Schwingungszustand eingetreten ist, der Schwingungsknoten. Man gelangt daher zur Bestimmung des Werthes von  $x$  für diese Stelle durch die Gleichung

$$\frac{d \pi}{D-d} + \alpha = \tan \alpha, \text{ worin } \alpha = \frac{\pi x}{L} \quad (1)$$

mit welcher die Versuche im vollsten Einklang stehen. Wenn man an der Stelle des Schwingungsknotens sich einen starren Boden denkt, so zerfällt die konische Röhre in zwei andere, deren eine am weiteren, die andere am engeren Ende geschlossen ist, während beide, wenn sie am offenen Ende angeblasen werden, die nämliche Tonhöhe geben, wie die ungetheilte konische Röhre. Mit Benutzung dieses Gesichtspunctes ergeben sich folgende Formeln zur Bestimmung der Halbwelle  $\lambda$  für solche gedeckte Pfeifen :

<p>für am <i>engeren</i> Ende geschlossene Pfeifen</p> $\frac{d}{D-d} \alpha = - \tan \alpha$ $\alpha = \frac{\pi L}{\lambda}$	<p>für am <i>weiteren</i> Ende geschlossene Pfeifen</p> $\frac{D}{D-d} \alpha = \tan \alpha$ $\alpha = \frac{\pi L}{\lambda}$
--	---

(2)

Schwingungen der Luft in Pfeifen.

Aus der Formel (1) kann man ferner für den Abstand  $x$  vom engeren Ende einer zwischen zwei Schwingungsbäuchen begriffenen Abtheilung bei dem  $(n-1)^{\text{ten}}$  Oberton die Gleichung ableiten :

in der  $m^{\text{ten}}$  Abtheilung vom engen Ende aus

$$\left( \frac{n d}{D-d} + m - 1 \right) \pi + \frac{n \pi x_m}{L} = \tan \frac{n \pi x_m}{L}$$

in der  $(m+1)^{\text{ten}}$  Abtheilung vom engen Ende aus

$$\left( \frac{n d}{D-d} + m \right) \pi + \frac{n \pi x_{m+1}}{L} = \tan \frac{n \pi x_{m+1}}{L}$$

so daß die Länge der zwischen beiden Knotenflächen begriffenen Abtheilung gefunden wird

$$\Delta = \frac{L}{n} + x_{m+1} - x_m$$

Auch diese Ausdrücke hat Zamminer in vollständiger Uebereinstimmung mit dem Experiment gefunden.

Bewegungen des Kehlkopfs beim Singen.

M. Garcia (1) hat durch Einsenken eines Spiegels in den Schlund directe Beobachtungen über die Bewegungen verschiedener Theile des Kehlkopfs ermöglicht, deren interessante Resultate hier nicht ausführlich mitgetheilt werden können. Nur das sei angeführt, daß Garcia fand, daß die oberen Stimmbänder keinen directen Antheil an der Bildung weder der Brust- noch der Falsett- und Kopfstimme nehmen, und daß hierdurch die Erfahrungen deutscher Physiologen, gegenüber denjenigen französischer Forscher (2), bestätigt wurden. Garcia gelangte ganz zu der nämlichen Ansicht über die Bildung der menschlichen Stimme, welche von W. Weber für die Zungenpfeifen unwiderleglich dargethan und von J. Müller für die Stimmbildung beim Menschen angenommen worden ist, daß es nämlich weder die Schwingungen der Stimmbänder an und für sich, noch diejenigen der Luftsäule sind, welche den kräftigen Klang ausgeben, sondern die Stöße der zwischen

(1) Phil. Mag. [4] X, 218; London R. Soc. Proc. VII, 399; Instit. 1856, 85. — (2) Jahresber. f. 1849, 92.

den schwingenden Stimmbändern intermittirend ausströmen-  
 den auf die überstehende Luft, am Nächsten zu vergleichen  
 mit der Tonbildung bei den Sirenen. Weiter fand Garcia,  
 daß, je stärker insbesondere die Bruststimme ertönen soll,  
 desto enger die Stimmbänder sich aneinander schließen,  
 während sich zugleich der obere Theil des Kehlkopfes  
 contrahirt und der Kehldeckel sich herabsenkt. Je weiter  
 und schlaffer diese Theile auseinander treten, desto ge-  
 dämpfter wird die Stimme. Bei dem Falsettregister sollen  
 nach Garcia nicht, wie J. Müller annimmt, nur die  
 der Ritze zunächst liegenden Ränder der Stimmbänder  
 schwingen; die Stimmbänder sollen sich zwar im Allge-  
 meinen in jedem Register, je mehr die Stimme in die Höhe  
 geht, durch Gegeneinanderneigen der Giefskannenknorpel  
 verkürzen, aber doch beim Falsetttone in größerer Länge  
 schwingen, als bei gleicher Tonhöhe der Bruststimme; der  
 hauptsächlichste Unterschied indessen soll darin beruhen,  
 daß beim Falsett die Stimmritze viel weiter geöffnet ist,  
 also weit mehr Luft verbraucht wird und die Stimmbänder  
 schlaffer und weitspuriger schwingen. Die Details der  
 Beobachtungen sind ohne Zweifel für die Physiologie der  
 Stimme von großem Werthe.

Bewegungen  
 des Kehlkopfs  
 beim Singen.

Zantedeschi (1) hat gelegentlich einer Publication  
 über zwei in entgegengesetzter Richtung durch denselben  
 Draht laufende galvanische Ströme seine Ansichten über  
 den Zusammenhang der electricischen mit den Licht- und  
 Wärmeerscheinungen ausgesprochen. Er hält die letzteren  
 nur für secundäre Effecte der durch die electricische Strö-  
 mung in den Moleculargruppen eingeleiteten Schwingungs-  
 bewegung. Doch sollen Licht und Wärme, wo sie einmal  
 vorhanden sind, auch Electricität erzeugen können.

Optik.  
 Zusammen-  
 hang der  
 electricischen  
 mit den  
 Licht- und  
 Wärme-  
 erscheinun-  
 gen.

(1) Wien. Acad. Ber. XVI, 140; Compt. rend. XLI, 324.

Bezüglich der Lichtentwicklung beim Krystallisiren von schwefels. Kali vgl. diesen Bericht über unorganische Chemie.

Phos-  
phorescenz.

Von J. Schneider (1) sind Betrachtungen über die Ursache der Phosphorescenz von Mineralien angestellt worden, wonach diese Erscheinung weit öfter auf unmittelbarer molecularer Erschütterung oder auf einer Verbrennung organischer Materie, als auf der Ausgleichung der entgegengesetzten Electricitäten beruhen soll.

Fabre (2) hat dargethan, dafs die Phosphorescenz des *Agaricus olearius* von gesteigerter Kohlensäureentwicklung begleitet ist. Beide Phänomene werden im Vacuum, sowie durch Temperaturniedrigung unter  $-10^{\circ}$  und durch Eintauchen des Pilzes in Wasserstoffgas oder Kohlensäure auf einige Zeit unterbrochen. Erhöhung der Temperatur auf  $+50^{\circ}$  oder Eintauchen des Pilzes in Chlorgas vernichten die Phosphorescenz auf immer. In gewöhnlichem Wasser erlischt dieselbe allmählig, in ausgekochtem Wasser rasch, kehrt aber dann in der Luft wieder. Bestrahlung mit Sonnenlicht und der hygrometrische Zustand der Luft haben keinen Einfluß auf die Phosphorescenz. Eine Temperaturerhöhung als Begleiterin der Phosphorescenz konnte Fabre nicht nachweisen.

Schnetzler (3) hat sich überzeugt, dafs an dem leuchtenden Theil des Johanniskwürmchens (*Lampyrus noctiluca*) Phosphor mit fettigen Materien verbunden vorkommt, und dafs das Leuchten, welches in Wasserstoffgas, Stickstoffgas, Kohlensäure, sowie unter Wasser und Oel bald erlischt, in Sauerstoffgas aber mit gesteigerter Intensität auftritt, auf einer Verdampfung und Verbrennung des Phosphors beruht.

Ansichten über die Ursache der Phosphorescenz des Meeres hat Daresté (4) bekannt gemacht.

(1) Pogg. Ann. **XCVI**, 282. — (2) Compt. rend. **XLI**, 1245; Pogg. Ann. **XCVII**, 385. — (3) Arch. ph. nat. **XXX**, 223. — (4) Instit. 1855, 54.

A. Masson (1) hat den Schluss seiner Arbeit (2) über das electricische Licht publicirt. Man findet darin eine Analyse der Spectra, welche durch Funken gebildet werden, die zwischen Silber-, Gold- und Platinpolen überspringen. Das Silber gab namentlich im Grün mehrere Linien von sehr großer Intensität, das Gold zeigte mehr gelbe Linien als das Silber, und mehrere helle Linien im Violett, das Platin bot nichts Besonderes dar. Diese, wie alle früher mitgetheilten Versuche waren mit Maschinenelectricität angestellt. Masson untersuchte weiter die Funken des Inductionsstromes und des gewöhnlichen Volta'schen Stromes, ohne jedoch in optischer Beziehung Neues zu finden. Versuche, bei welchen die Funken im leeren Raume und in verschiedenen Gasen, insbesondere in Wasserstoffgas, Kohlensäure und Sauerstoffgas überschlugen, zeigten, daß die besondere Beschaffenheit des Funkenspectrums eben so wenig von dem Medium abhängig ist, als sich dieselbe in den vorhergehenden Versuchen durch die Electricitätsquelle bedingt erwiesen hatte. Die Lage der hellen Linien im Spectrum hängt allein von der Substanz der Polflächen ab. Daß der Funke des Volta'schen Stromes im Vergleich zum Spectrum anderer Electricitätsquellen so wenig helle Linien zeigt, liegt nach Masson allein an der geringen Intensität des Lichtbogens und an der schwachen Spannung des Funkens. Die hellen Linien werden diesem Beobachter zufolge nur durch die glühenden Theilchen, welche von den Polflächen übergerissen werden, erzeugt.

Das  
electricische  
Licht.

Alter (3) fand bei Analyse des electricischen Lichtes Resultate, welche mit denjenigen Masson's zwar bezüglich des galvanischen Funkens übereinstimmen, aber eben so sehr bezüglich des Funkens der Maschinenelectricität

(1) Ann. ch. phys. [3] XLV, 385; im Ansa. Compt. rend. XL, 914; Arch. ph. nat. XXXI, 165. — (2) Jahresber. f. 1850, 286; f. 1851, 152 f. u. 269; f. 1853, 287. — (3) Sill. Am. J. [2] XIX, 213; Instit. 1856, 156; Arch. ph. nat. XXIX, 151.

Das  
electriche  
Licht.

abweichen. Alter glaubt sich nämlich überzeugt zu haben, daß die hellen Streifen, in welche das Prisma dieses electriche Licht zerlegt, nicht durch die Substanz des Conductors, sondern allein durch das Medium bedingt seien, durch welches der Funken schlägt. Insbesondere fand er folgende Streifen :

	Roth	Orange	Gelb	Grün	Blau	Indigo
Atmosph. Luft . . .	1	1	—	2	1	1
Wasserstoffgas . . .	1(stark)	—	—	2(schwach)	1(sehr schwach)	—
Stickstoffgas . . .	1	1	—	2	—	—
Chlor . . . . .	—	—	1	2	1	—
Kohlensäure . . .	1	3	—	2	—	—
Schwefelwasserstoffgas	1	1	—	1	—	—

Der gelbe und der blaue Streif im Chlorgas schien aus mehreren feinen Streifen zu bestehen. Im Sauerstoffgas waren keine Streifen sichtbar, das Licht war stark durch das ganze Spectrum. In anderen Gasen war das Licht sehr schwach. In Wasserstoffgas ist das rothe Licht so vorherrschend, daß der Funke, ohne Prisma betrachtet, roth erscheint, und Alter glaubt, daß die verschiedene Färbung der Blitzschläge sich hieraus erkläre, daß dieselben roth aussehen, wenn die Electricität durch Feuchtigkeit geleitet wird; dagegen weiß, wenn sie durch trockenere Luft überschlägt, da man in diesem Gas bei der prismatischen Analyse Streifen durch das ganze Spectrum erblickt. — Alter hat den obigen Resultaten noch eine Mittheilung über die photographische Aufnahme des Sonnenspectrums beigefügt.

Von Secchi (1) ist das electriche Licht ebenfalls prismatisch analysirt und zugleich der Vorschlag gemacht worden, die glänzenden Streifen des electriche Spectrums zur Vergleichung mit dem farbigen Lichte der Doppelsterne zu benutzen, da sich dieselben ihrer Feinheit wegen hierzu besonders eignen.

(1) Cimento I, 405 im Ausz. Arch. ph. nat. XXX, 144.

Angström (1) ist in seinen theoretischen Betrachtungen über Absorption und Diffusion des Lichtes zu dem Schlusse gekommen, daß die Körper diejenigen Oscillationsreihen absorbiren, welche ihre eigenen Molecüle anzunehmen fähig seien, indem sich auf sie die Bewegung des Aethers übertrage. Daher müssen nach der Ansicht des genannten Physikers jene Körper im glühenden Zustande alle die Lichtarten aussenden, welche sie bei gewöhnlicher Temperatur absorbiren, und er findet einen indirecten Beweis für diese Ansicht in dem von Niépce de Saint-Victor (2) entdeckten Zusammenhang zwischen der Farbe, welche eine Chlorverbindung der Alkoholflamme ertheilt, und der, welche das Licht auf einer Silberscheibe entwickelt, welche mit jener Verbindung chlorirt worden. Um selbst einen experimentellen Beitrag zu der berührten Frage zu liefern, untersuchte er das Spectrum des electrischen Funkens, wenn derselbe zwischen verschiedenen Metallen und im luftleeren Raume sowohl, als in verschiedenen Gasen überschlägt. Bezüglich der Resultate im Einzelnen müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen. Im Allgemeinen fand Angström, daß das Spectrum des Funkens eine große Zahl glänzender Lichtlinien enthält, und somit gewissermaßen den complementären Anblick des Sonnenspectrums mit den dunkeln Fraunhofer'schen Linien gewährt. Jedes Funkenspectrum aber ist als Uebereinanderlagerung zweier prismatischen Bilder anzusehen, deren eines die Lichtlinien des glühenden Metalls der Polenden enthält, während das andere die hellen Linien zeigt, welche dem Gase im glühenden Zustande eigen sind, in welchem der Funke überspringt. Die Vertheilung der Linien, sowohl im Spectrum von Blei, einer Legirung von 1 Theil

Absorption  
und  
Emission  
des Lichtes.

(1) Pogg. Ann. XCIV, 141, aus dem Vetensk. Acad. Handlingar, 1858; Phil. Mag. [4] IX, 827; im Anz. Arch. ph. nat. XXIX, 242. —  
(2) Jahresber. f. 1851, 208; f. 1852, 215.



Absorption  
und  
Emission  
des Lichtes.

Blei auf 4 Theile Zinn, dem von Zinn, einer Legirung von 6 Theilen Zinn auf 1 Theil Zink, von Zink, Cadmium, Wismuth, Kupfer, Eisen, Quecksilber, Silber, Gold, Platin, Antimon, Arsenik, Schwefeleisen und Schwefelblei, als auch in dem Farbenbilde von glühender Luft, von Sauerstoffgas, Kohlensäure, Stickstoffoxydgas und Wasserstoffgas hat Angström durch Abbildungen veranschaulicht. Kohlenwasserstoffgas (CH) zeigte die nämlichen Linien, wie reines Wasserstoffgas, Stickgas die nämlichen, wie atmosphärische Luft. — Im Spectrum der Metalle kommen die Linien meist truppweise vor, bei Blei z. B. vorzugsweise im gelben und blavioletten Felde, bei Zink im rothen und blauen. Im Allgemeinen scheinen sich bei den leicht schmelzbaren Metallen die Linien mehr auszubreiten. Gold und Silber haben eine gemeinsame Linie im Grünen. Schon Wheatstone hatte bemerkt, daß, wenn die Polenden aus verschiedenen Metallen bestehen, das Spectrum die Lichtlinien beider Metalle enthält. Angström fand, daß bei Anwendung von Legirungen zwar manche Linien der Componenten fehlten, oder doch weit schwieriger auftraten, daß aber niemals andere Linien zu sehen waren, als die den beiden Componenten angehörigen.

Bezüglich der Gase ist bemerkenswerth, daß die meisten hellen Linien beim Sauerstoffspectrum im blauen und violetten Felde, beim Stickstoffspectrum im grünen und gelben, beim Wasserstoffspectrum im rothen Felde sich befinden. Angström setzt diese Thatfachen mit der chemischen Wirksamkeit der verschiedenen Farbenstrahlen des Spectrums in Beziehung; insbesondere ist er der Ansicht, daß der Sauerstoff vorzugsweise solche Oscillationen anzunehmen vermöge, welche der blauen und violetten Farbe angehören, und darum auch die Verbrennung der meisten Körper in Sauerstoff mit blauer Flamme geschehe. — Um zu erklären, daß selbst mäßige Erhitzung entschiedene chemische Wirksamkeit hervorzurufen vermöge, weist Angström auf analytischem Wege nach, daß allein durch Vergrößerung

der Amplitude, wo die Quadrate der Verschiebungen der Molecüle noch mit in Rechnung gezogen werden müssen, Absorption und Emission des Lichtes. Oscillationen höherer Ordnung hervorgerufen werden können.

Wir haben noch eines Versuchs zu erwähnen, welchen Angström, wie uns scheint, mit Unrecht als ein *experimentum crucis* gegen Doppler's (1) Theorie des farbigen Lichtes der Doppelsterne ansieht. Bei der grossen Geschwindigkeit, mit welcher der electrische Funke den Abstand zwischen den beiden Polenden durchheilt, glaubt Angström, es müsse dessen Farbe sich ändern, je nachdem sein Weg in gerader Verlängerung der Gesichtslinie des Beobachters, oder mehr und mehr gegen dieselbe geneigt liege; und namentlich müssen die von beiden Polenden entgegengesetzt gehenden Funken verschieden gefärbt und mithin die betreffenden hellen Linien am oberen und unteren Rande gegen einander verschoben sein. Es zeigte aber die Beobachtung Nichts der Art, und uns scheint es, als ob dieß auch nicht zu erwarten sei, da nicht eine stetig oscillirende Moleculargruppe den Ort ändert, wie bei Doppler's Theorie vorausgesetzt wird, sondern in den Gasen wenigstens immer andere und andere Theilchen in's Glühen gerathen und dem Beobachter Licht zusenden.

W. Thomson (2) bemerkt, dafs man in Pouillet's Dichte des Lichtäthers. Bestimmung der in einer Secunde auf einen Quadratfuß der Erdoberfläche einstrahlenden Wärmemenge, nämlich 0,06 Wärmeeinheiten, was äquivalent ist mit 83 Fufspfund, zugleich den mechanischen Werth der Lichtbewegung habe in einem prismatischen Raume, welcher einen Quadratfuß als Grundfläche und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes zur Höhe habe. Der mechanische Werth einer Cubikmeile Sonnenlicht berechnet sich danach zu 12050 Fufspfund, oder gleich einer Pferdekraft

(1) Pogg. Ann. LXVIII, 1. — (2) Phil. Mag. [4] IX, 36.

Dichte des  
Lichtäthers.

während einer Drittelfinute. Kennte man die Schwingungsgeschwindigkeit der Aethertheilchen, so könnte man die Dichte des Aethers ableiten, indem, wie Thomson bezüglich geradelinig- und circular-polarisirten Lichtes näher nachweist, der mechanische Werth in einem bestimmten Raume in jedem Falle kleiner ist, als das Product der Masse in das Quadrat der größten Geschwindigkeit, welche die Theilchen in den verschiedenen Phasen ihrer Schwingungsbewegung annehmen. Unter der Voraussetzung, daß diese Geschwindigkeit nicht mehr, als  $\frac{1}{100}$  von derjenigen des Lichtes betrage, findet Thomson das Gewicht eines Cubikfusses Lichtäther gleich nicht weniger als  $\frac{1}{1560 \cdot 10^{17}}$  Pfund,

einer Cubikmeile nicht weniger als  $\frac{1}{1060 \cdot 10^6}$  Pfund. Der genannte Mathematiker bemerkt, daß der Aether jedenfalls weit dichter sei, als die atmosphärische Luft nach Boyle's Gesetz im interplanetaren Raum sein würde; ferner, daß die ganze Masse des unser Planetensystem erfüllenden Aethers klein sei gegen diejenige eines Planeten.

Verhalten des  
Aethers in  
bewegten  
Mitteln.

Beer (1) ist durch eine in Moigno's Cosmos (erste Decemberlieferung 1853) niedergelegte Ansicht Babinet's veranlaßt worden, auf seine im vorjährigen Berichte (2) mitgetheilten Entwicklungen über das Verhalten des Aethers in bewegten Mitteln zurückzukommen. Die Controverse besteht darin, daß Beer die bekannten Aberrationsphänomene und die Versuchsergebnisse Fizeau's aus der Annahme theoretisch zu begründen suchte, daß der in einem durch den freien Aether bewegten Mittel enthaltene Lichtäther zwar auch bewegt werde, aber mit einer geringeren Geschwindigkeit, als der außerhalb befindliche. Er gelangte zu dem alle Erscheinungen erklärenden Verhältniß beider Geschwindigkeiten  $v: \frac{n^2-1}{n^2} \cdot v$ , wo  $n$  den absoluten Brechungs-

(1) Pogg. Ann. XCIV, 428. — (2) Jahresber. f. 1854, 120.

coëfficienten des Mittels bezeichnet, und nannte  $\frac{n^2 - 1}{n^2}$  den Verhalten des Aethers in bewegten Mitteln. Correctionscoëfficienten. Babinet dagegen verwirft diese Betrachtungen darum gänzlich, weil er der Meinung ist, daß in einem Mittel vom Brechungscoëfficienten  $n$ , wo die in der Raumeinheit enthaltene Aethermasse mit  $n^2$  zu bezeichnen ist, ein Theil 1 dieser Masse sich wie freier Aether verhalte und ruhend bleibe, während der complementäre Antheil  $n^2 - 1$  die volle Geschwindigkeit des bewegten Mittels theile. Beer bemerkt, daß beide Annahmen zu demselben Endergebnis führen, daß sie aber beide wohl nur als Hilfspvorstellungen gelten können. Es sei wohl am Wahrscheinlichsten, daß sich während der Bewegung eines Körpers in der von ihm eingeschlossenen Aethermasse sämtliche zwischen 0 und  $v$  gelegene Geschwindigkeiten vorfinden, daß demzufolge in dieser Aethermasse und in dem dem Körper zunächst angrenzenden Aether Strömungen vor sich gehen, ähnlich etwa, wie man nicht umhin könne, solche Strömungen in der Flüssigkeitsmasse anzunehmen, welche sich in und an einem durch Wasser geschwungenen Schwamme befindet. — Ueber einen Gegenstand, welcher der Natur der Sache nach auf dem Boden der Hypothese steht, sollte eine Ansicht, welche zu keinem Widerspruch mit den Erscheinungen führt, auf keinen Fall in so absprechender Weise beurtheilt werden, wie dies in oben citirter Stelle des Cosmos mit Bezug auf Beer's Entwicklungen geschehen ist.

Challis (1) bewies den folgenden, auf die Aberration Aberration des Lichtes. des Lichtes bezüglichen Satz: die Richtung des Instrumentes, mit welchem man den Lichtstrahl aufnimmt, fällt mit der wirklichen Richtung des Strahles zu der Zeit zusammen, welche dem Augenblick der Beobachtung um denjenigen Zeitraum voranging, welchen das Licht brauchte, um von dem leuchtenden Körper zum Beobachter zu gelangen.

(1) Phil. Mag. [4] IX, 430.

Biegung  
des Lichtes.

Quet (1) hat mit Bezug auf eine Arbeit von Brougham (2), welche in diesen Berichten erwähnt wurde, eine Untersuchung über die Biegung des Lichtes durch den Rand eines oder zweier Schirme angestellt, welche zugleich die Abweichungen des Experimentes von der Theorie, welche Young von diesen Erscheinungen gab, dem Maße nach ergeben hat. Der letztere Physiker war bekanntlich der Ansicht, daß die Beugungsfransen durch Zusammenwirken des directen Lichtes mit dem an dem geraden Rande des Schirmes unter sehr schiefer Incidenz reflectirten entstünden; aber Fresnel hatte bereits gezeigt, daß die Messungen mit dieser Erklärung, obgleich sie in der That zu Franssen führt, welche in hyperbolischen Flächen verlaufen, nicht genau übereinstimmen. Quet giebt nun an, gefunden zu haben, daß die Gangunterschiede da, wo die hellen und dunkeln Franssen entstehen, wo sie also eine gerade oder ungerade Anzahl halber Wellenlängen betragen müssen, nach Young's Theorie constant um  $\frac{1}{8}$  Wellenlänge größer sein würden. Ein ganz ähnlicher Satz ergibt sich nach Quet für den Fall zweier Schirme für die Strahlen, welche vom ersten Schirm direct kommen, und diejenigen, welche am Rande des zweiten reflectirt würden. Ferner beschreibt Quet einen Versuch, welcher als einfaches *experimentum crucis* gegen Young's Theorie dienen soll, ohne Messung und Rechnung zu erfordern. Wenn man nämlich hinter den ersten Schirm noch einen zweiten in den Schatten des ersten stellt, so entstehen nach Quet sehr scharfe Franssen, welche aber verschwinden, wenn man den zweiten Schirm um seine geradelinige Kante als Axe dreht. Nach Young's Theorie müßten dieselben, wie Quet bemerkt, auch dann noch vorhanden sein, da außerhalb des Schattens des zweiten Schirmes die Strahlen, welche vom Rand des er-

(1) Compt. rend. XLI, 330; Instit. 1855, 296; im Ausz. Arch. ph. nat. XXX, 157. — (2) Jahresber. f. 1853, 153.

sten direct kommen, und die, welche am zweiten eine Reflexion erleiden, sich nach wie vor kreuzen müßten. Beugung des Lichtes.

Quet giebt ferner noch folgenden Satz als Resultat seiner Untersuchung: Wenn ein Schirm mit geradelinigem Rande einen Theil des von einem leuchtenden Punkte ausgehenden Lichtes auffängt, so befinden sich alle in gleichem Abstand vom Rande vorübergehenden Strahlen in gleicher Phase, ihre Intensität verhält sich nahezu umgekehrt wie das Quadrat des Bogens, welcher sie von der Schattengrenze trennt. Quet bemerkt, daß durch Anwendungen dieses Satzes viele der langwierigen Rechnungen Fresnel's unnöthig würden, auch daraus ohne Weiteres folge, daß im geometrischen Schatten selbst keine Fransen vorhanden sein könnten.

Bridge (1) hat den Vorschlag gemacht, Gitter für die Beobachtung der Beugungsspectra photographisch darzustellen und zu vervielfältigen.

Billet (2) kündigt an, daß er Mittel gefunden habe, die Interferenzerscheinungen in größerer Vollkommenheit darzustellen. Die Erörterung dieser Hilfsmittel selbst verschieben wir bis zu vollständigerer Publication. Interferenz des Lichtes.

Potter (3) hat Untersuchungen über die Interferenz des Lichtes in der Nachbarschaft von Brennnlinien und über die Erscheinung des Regenbogens angestellt, welche in ihm unter Anderem die Ueberzeugung befestigten, daß die mittlere Franse bei dem bekannten Spiegelinterferenzversuch eine dunkle und nicht eine helle sei, „wie der verstorbene Arago und Airy in Uebereinstimmung mit der Wellentheorie des Lichtes versichern.“

Haidinger (4) hat eine Interferenzerscheinung ausführlich besprochen, welche als ein System von concentrischen Kreisen an einem Glimmerblättchen auftritt, wenn Interferenzlinien im Glimmer.

(1) Phil. Mag. [4] X, 251. — (2) Compt. rend. XLI, 896; Instit. 1855, 306. — (3) Phil. Mag. [4] IX, 321. — (4) Wien. Acad. Ber. XIV, 295; Pogg. Ann. XCVI, 458; Instit. 1855, 47.

Interferenz-  
linien im  
Glimmer.

man dasselbe horizontal legt und das Licht einer gesalzenen Weingeistflamme durch ein unter  $45^\circ$  geneigtes durchsichtiges Glasplättchen auf den Glimmer senkrecht herabwirft, während man gleichzeitig vertical herab durch das Glasplättchen auf den Glimmer schaut. Das Centrum der Erscheinung ist die Horizontalprojection des Auges. Es ist diese Beobachtung nur eine andere Form der früher von Haidinger (1) im Glimmer gesehenen parallelen Interferenzlinien. Der genannte Forscher ergreift diese Gelegenheit, sich über verschiedene Arten von Interferenzerscheinungen, von welchen er die kreisförmigen Interferenzlinien in zwei Klassen, *Berührungsringe* und *Plattenringe*, eintheilt, zu verbreiten.

Newton'sche  
Farbenringe.

Plateau (2) beschreibt ein Verfahren, welches geeignet ist, die Newton'schen Farbenringe in dünnen Flüssigkeitsschichten in sehr schöner Weise hervorzurufen. Eine etwa 1 Liter haltende Flasche wird zu zwei Drittel mit Baumöl gefüllt und hierzu vorsichtig etwas Alkohol gesetzt und dann das Ganze in eine Schale gegossen. Indem der Alkohol seines geringeren specifischen Gewichtes wegen in Blasen aufsteigt, welche sich dann in sehr dünner Schichte auf der Oeloberfläche ausbreiten, bilden diese Blasen Centra für die Farbenringe, wenn man das Auge so hält, daß es das reflectirte Licht des Himmels aufnimmt. Die Ringssysteme, welche so nacheinander entstehen und vergehen, wachsen bis zu 2 Centimeter Durchmesser an. Um alles durchgelassene Licht abzuhalten, wendet man am Besten eine Glasschale an, welche man auf einen mattschwarzen Grund aufsetzt. Bezüglich der besonderen von Plateau empfohlenen Vorsichtsmaßregeln und Anwendung weiterer Hilfsmittel zur Vervollkommenung dieses schönen Versuches verweisen wir auf die Abhandlung selbst. Es ist Plateau gelungen, indem er aus einem Alkoholreservoir mittelst

(1) Jahresber. f. 1849, 102. — (2) Pogg. Ann. XCVI, 610, aus Cosmos III, 191.

eines fein ausgezogenen Hebers in ein unter das Oelniveau tauchendes, mit feiner umgebogener Spitze versehenes Röhrchen tropfenweise Alkohol leitete, Ringsysteme von 5 Centimeter Durchmesser zu bilden, welche bei dem constanten mäfsigen Alkoholzuluß sich mehrere Stunden lang in gleichem Zustande behaupteten.

Newton'sche  
Farbenringe.

Ein Mittel, die Newton'schen Farbenringe auf Papier zu fixiren, hat Carrère (1) angegeben. Es besteht darin, daß man einige Tropfen einer Auflösung von Asphalt in einer Mischung von Benzol und Naphtha auf Wasser träufelt, oder daß man frisch bereitete, noch warme Tinte, worin Zucker das leimende Princip ist, an der Luft stehen läßt, und diese Flüssigkeiten aus einem am unteren Ende mit einem Hahnen versehenen trichterförmigen Gefäße sehr langsam ablaufen läßt, nachdem man anfänglich in dasselbe auf einem Tischchen ein Blatt Papier horizontal unter dem Spiegel der Flüssigkeit angebracht hat. Die langsam herabsinkende irisirende Schichte legt sich auf das Papier und trocknet nachher mit Beibehaltung der Farben auf demselben auf. Carrère rath, der ersteren Flüssigkeit etwas Caoutchouc zuzusetzen, und bei Anwendung der Tinte Fließpapier anzuwenden, welches aber nachträglich geleimt werden müsse.

Beer (2) sowohl als Haidinger (3) haben sich nochmals über einen oft bewegten Gegenstand (4), die Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes, ausgesprochen. Der Erstere entwickelt in klarster Weise, daß eben so viel oder eben so wenig als aus den Absorptions-, auch aus den Fortpflanzungsverhältnissen des Lichtes in doppelbrechenden Medien über den fraglichen Gegenstand geschlossen werden könne; daß, wenn man diese Verhältnisse als bedingt ansehe durch die Eigenschaften des Aethers in

Schwingungs-  
richtung des  
polarisirten  
Lichtes.

(1) Compt. rend. XLI, 1046; Instit. 1855, 440. — (2) Wien. Acad. Ber. XV, 6. — (3) Wien. Acad. Ber. XV, 86. — (4) Jahresber. f. 1849, 106; f. 1852, 150; f. 1854, 124.



Schwingungs-  
richtung des  
polarisirten  
Lichtes.

Richtung der Oscillation, der Schluss nicht abzuweisen sei, daß die Schwingungen rechtwinkelig auf der Polarisationssebene stehen, wie Fresnel dies annahm; daß aber, wenn man jene Verhältnisse sich dagegen unter dem vorzugsweisen Einflusse der Qualitäten des Aethers in der auf der Schwingung rechtwinkeligen Richtung denke, — eine Supposition, deren Unstatthaftigkeit sich keineswegs mathematisch deduciren lasse — man die Schwingungen in der Polarisationssebene selbst anzunehmen gezwungen wäre. Außerdem weist Bejer noch nach, daß aus der Annahme tessularer Anordnung des Aethers, einer Annahme, welche doch an und für sich Wahrscheinlichkeit habe, die Gesetze der Fortpflanzung, wie der Absorption, wie sie aus den Erscheinungen fließen, nur dann sich auf eine einfache Weise theoretisch entwickeln lassen, wenn die Schwingungen rechtwinkelig zur Polarisationssebene gedacht werden. — Haidinger hat, ohne auf jene von Beer aufgestellte Alternative einzugehen, den früher schon (1) beigebrachten, aus den Absorptionserscheinungen geschöpften Beweis dafür, daß die Schwingungen des Lichtes rechtwinkelig auf der Polarisationssebene stehen, reproducirt. Der Beweis hat jedoch dadurch, daß Haidinger nur die zu diesem Zwecke auch vollkommen ausreichenden Absorptionsverhältnisse am Turmalin zu Grunde legte und die Complication durch den Pleochroismus umging, eine entschieden einfachere und leichter zu übersehende Gestalt angenommen. Die Lücke, welche Beer, wie oben bemerkt, in dieser Beweismethode gefunden, ist unausgefüllt geblieben; wenn es auch sein mag, daß beide Physiker im Grunde gleiche Ueberzeugung hegten.

Brechung  
und Farben-  
zerstreuung.  
Refractometer.

C. F. Bernard (2) hat noch einige nachträgliche Bemerkungen über sein Refractometer (3) mitgetheilt. Die Fehlergrenze des Verfahrens bestimmt er so, daß bei einer

(1) Jahresber. f. 1854, 134; auch Pogg. Ann. XCVI, 287; Sill. Am. J. [2] XXI, 125; Phil. Mag. [4] XI, 246. — (2) Compt. rend. XLI, 580; Instit. 1855, 364. — (3) Jahresber. f. 1854, 137.

Incidenz von  $50^\circ$  und bei Anwendung von einer Platte von  $1^{\text{mm}}$  Dicke die Summe der Fehler sich nicht bis auf 0,004 des Brechungscoefficienten belaufen könne. — Bernard beschreibt außerdem eine etwas abgeänderte Methode, bei welcher insbesondere die Mikrometerschraube entbehrlich wird. Es ist in diesem Falle im Illuminator ein Glasmikrometer, in Zehntel Millimeter eingetheilt, angebracht, dessen centrale Linie von dem Verticalfaden des Beobachtungsfernrohrs gedeckt ist. Dreht man das durchsichtige Plättchen, nachdem es auf die gewöhnliche Art befestigt wurde, um einen Winkel  $\alpha_1$ , so daß der  $n^{\text{te}}$  Strich rechts, hierauf um einen Winkel  $-\alpha_1$  nach der entgegengesetzten Seite, so daß der  $n^{\text{te}}$  Strich links mit dem Faden des Fernrohrs zur Coïncidenz kommt, nimmt dann den Mittelwerth  $\alpha$  dieser Winkel und bestimmt endlich für eine gleiche Verschiebung den Werth von  $\alpha'$  an einer Substanz, deren Brechungscoefficient  $n'$  bekannt ist, so hat man :

$$n = \frac{\sqrt{(1-P)^2 \sin^2 \alpha + \cos^2 \alpha}}{1 - P}; \text{ worin } P = \frac{e' \sin \alpha'}{e \sin \alpha} Q; Q = 1 - \frac{\cos \alpha'}{\sqrt{n'^2 - \sin^2 \alpha'}}$$

$e$  und  $e'$  sind die Dicken beider Platten. Vorzüglich förderlich hält Bernard dieses abgeänderte Verfahren für die Bestimmung der Brechungscoefficienten von Flüssigkeiten, bei welchen man durch Parallelplatten geschlossene Tröge von constanter Dicke anwenden könne und nur die verschiedenen Winkel  $\alpha$  für die gleiche Versetzung der Mikrometerstriche zu bestimmen wären.

Haidinger (1) hat aus einer dicken Platte von brasilianischem Glimmer ein gleichseitiges Prisma von 7 Linien Seite schleifen lassen, um daran eine directe Messung der Brechungscoefficienten vorzunehmen. Der brechende Winkel enthielt  $59^\circ 58'$ . Die beiden mittleren Brechungscoefficienten ergaben sich 1,581 und 1,613. Von diesen ist jedoch nur

Refracto-  
meter.

Brechungs-  
coefficienten.

(1) Wien. Acad. Ber. XIV, 330; Pogg. Ann. XCV, 493; Instit. 1855, 48.

Brechungs-  
coefficienten.

der erstere sicher einer der drei Hauptbrechungscoefficienten. Aus dem Axenwinkel des Glimmers ( $68^\circ$  in der Luft) würde der grösste Brechungscoefficient = 1,930 folgen.

Haidinger (1) bestimmte auch die Brechungscoefficienten des Pennins, indem er eine scharfe Rhomboëderkante als brechende Kante wählte und die zwei anstossenden Flächen mit Glasplättchen bedeckte. Der brechende Winkel war  $67^\circ 24'$  gross. Die beiden Brechungscoefficienten des ordinären und extraordinären Strahles fand Haidinger = 1,575 und 1,576, welche freilich kaum als verschieden angesehen werden können. In der That nahm man auch mit unbewaffnetem Auge nur Ein Brechungsbild wahr, und es bedurfte der Anwendung eines Turmalins in den beiden Hauptlagen, um die beiden Strahlen zu sondern.

Wellenlängen  
des ultra-  
violetten  
Lichtes.

Es ist namentlich seit den Untersuchungen über Fluorescenz bekannt, dass das prismatische Spectrum bei Anwendung von Bergkrystallprismen in dem ultravioletten Theil noch in merklicher Intensität erhalten wird, wo bei Anwendung von Glasprismen kein Lichteindruck mehr wahrzunehmen ist. Namentlich dann wird dieser Theil des Spectrums deutlich sichtbar, wenn man ihn aus dem mittelst eines Quarzprisma entworfenen Farbenbilde durch einen Schirm mit Spalte isolirt und durch ein Fernrohr aus Quarzlinsen mit vorgesetztem zweitem Quarzprisma betrachtet. Die Fraunhofer'schen Linien setzen sich in diesen Theil des Farbenbildes fort und sind schon von verschiedenen Beobachtern wahrgenommen und benannt worden. Esselbach (2) hat die Wellenlängen, welche dem Orte dieser Linien entsprechen, nach einer eigenthümlichen, sinnreichen Methode bestimmt, indem er sich dabei eines von Talbot (3) beschriebenen Interferenzphänomens bediente. Bedeckt man mit einem dünnen durchsichtigen Plättchen

(1) Wien. Acad. Ber. XIV, 330; Pogg. Ann. XCV, 620; Instit. 1855, 48. — (2) Berl. Acad. Ber. 1855, 757. — (3) Pogg. Ann. XLII, 334.

die Hälfte der Ocularlinse des Fernrohrs, durch welches man das Spectrum betrachtet, so erscheint dasselbe von einem System gleichabständiger dunkler Linien durchschnitten, hervorgegangen aus der Interferenz der neben dem Plättchen vorbei und durch dasselbe gegangenen Strahlen. Mit der Dicke des Plättchens wächst ihre Zahl und Feinheit.

Wellen-  
längen des  
ultravioletten  
Lichtes.

Ist  $a$  die Dicke des Plättchens, sind  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  die Wellenlängen zweier Farbenstrahlen in der Luft,  $n_1$  und  $n_2$  ihre Brechungscoefficienten in dem Plättchen und  $m$  der Gangunterschied der beiden Hälften des Strahlenbündels von der Wellenlänge  $\lambda_1$ , so ist

$$\frac{a}{\lambda_1} - \frac{a}{n_1 \lambda_1} = m$$

Für jeden hellen Streif, welcher zwischen zwei dunkeln sichtbar bleibt, muß  $m$  eine ganze Zahl sein, für die unmittelbar benachbarten hellen Streifen um eine Einheit größer oder kleiner. Wenn daher zwischen den Strahlen von der Wellenlänge  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  die Zahl der Streifen  $p$  ist, so hat man

$$\frac{a}{\lambda_1} - \frac{a}{n_1 \lambda_2} = m + p$$

Aus der Abzählung der Streifen zwischen zwei Strahlen, deren Wellenlängen und Brechungscoefficienten bekannt sind (Esselbach wählte C und H und die Fraunhofer'schen Wellenlängen), kann man die Constanten  $a$  und  $m$  berechnen und dann durch weitere Abzählungen zu den unbekannten Wellenlängen anderer Strahlen fortgehen, vorausgesetzt, daß man deren Brechungscoefficienten auf anderem Wege zu bestimmen weiß. Um letzteres leicht auszuführen, wählte Esselbach ein Interferenzplättchen aus Quarz, senkrecht zur Axe geschnitten. Es folgen hier die Resultate Esselbach's, worin auch zur Vergleichung die Rudberg'schen Brechungscoefficienten des ordentlichen Strahles im Quarz, sowie die nach der Näherungsformel von Cauchy

Wellen-  
längen des  
ultravioletten  
Lichtes.

$$n_2 - n_1 = c \left( \frac{1}{\lambda_1^2} - \frac{1}{\lambda_2^2} \right)$$

berechneten Wellenlängen enthalten sind.  $c$  würde aus Fraunhofer's Werthen für die Linien C und H berechnet :

Linie	Brechungscoefficient		Wellenlängen		
	nach Esselbach	nach Rudberg	nach Esselbach	nach Fraunhofer	nach Cancy's Formel
B	1,5414	1,5409	0,0006874	0,0006878	0,0006960
C	1,5424	1,5418	—	6564	—
D	1,5446	1,5442	5886	5888	5819
E	1,5476	1,5471	5260	5260	5233
F	1,5500	1,5496	4845	4843	4839
G	1,5546	1,5542	4287	4291	4278
H	1,5586	1,5582	—	3929	—
L	1,5605	—	3791	—	3824
M	1,5621	—	3657	—	3741
N	1,5646	—	3498	—	3532
O	1,5674	—	3360	—	3383
P	1,5690	—	3290	—	3307
Q	1,5702	—	3232	—	3243
R	1,5737	—	3091	—	3108

In Bezug der Wellenlängen ist das Intervall, welches das Ultraviolett zufügt, geringer, als sich nach seiner prismatischen Ausbreitung erwarten liefse. Durch das Ultraviolett des electrischen Kohlelichts würde etwa noch eine Octave hinzukommen. Schliesslich macht Esselbach darauf aufmerksam, daß die Methode der Linienzählung zur Bestimmung von Brechungscoefficienten solcher Strahlen dienen könne, deren Wellenlängen bekannt seien.

Helmholtz (1) hat an diese Messungen von Esselbach eine Vergleichung der Lichtwellenlänge und Tonintervalle angeknüpft, welche insofern von Interesse ist, als daraus deutlich hervorgeht, wie gering die von mancher Seite so sehr urgirte Analogie zwischen Ton- und Farbeempfindung ist. In der Gegend des Gelb und Grün sind die Farbenübergänge so rasch, daß sämtliche Uebergangsstufen zwischen Gelb und Grün in das Intervall eines

(1) Berl. Acad. Ber. 1855, 760.

kleinen halben Tones zusammengedrängt sind; an den Enden des Spectrums gewahrt das Auge in Intervallen einer kleinen oder selbst einer grossen Terz kaum eine Farbenänderung.

Wellen-  
längen des  
ultravioletten  
Lichtes.

Ton	Wellenlänge		Entsprechende Farbe.	Fraunhofer'sche Linien mit ihrer Wellenlänge.
	c = 1	G = 7617		
Fis		8124	Ende des Roth	A 7617
G		7617	Roth	
Gis		7312	Roth	B 6878
A		6771	Roth	C 6564
B		6847	Rothorange	
H		6094	Orange	D 5888
c		5713	Gelb	
cis		5217	Grün	E 5260
d		5078	Grünblau	F 4843
es		4761	Cyanblau	
e		4570	Indigblau	G 4291
f		4285	Violett	
fis		4062	Violett	H 3929
g		3808	Ueberviolett	
gis		3656	Ueberviolett	M 3657
a		3385	Ueberviolett	
b		3173	Ueberviolett	
h		3047	Ende des Sonnen- spectrum	R 3091

Helmholtz (1) hat eine Untersuchung über die Zusammensetzung der Spectralfarben bekannt gemacht, welche sich an seine frühere Arbeit (2) über denselben Gegenstand, sowie an eine theoretische Untersuchung von Graßmann (3) anschliesst. Der Apparat, dessen sich Helmholtz bediente, war im Wesentlichen folgender: Ein Heliostat warf einen horizontalen Sonnenstrahl in's verfinsterte Zimmer, welcher, nachdem er eine enge Spalte durchdrungen, in größerem Abstände von derselben auf ein Prisma fiel, das seinerseits dicht vor dem achromatischen Objectivglas eines Fernrohrs stand. Ein zwischen Prisma und Objectivglas aufgestellter Schirm fing alles fremdartige Licht weg und liefs nur die

Zusammen-  
setzung der  
Spectral-  
farben.

(1) Pogg. Ann. XCIV, 1; im Ausz. Ann. ch. phys. [8] XLIV, 70; Arch. ph. nat. XXIX, 242. — (2) Jahresber. f. 1852, 126 u. 131. — (3) Jahresber. f. 1858, 176.

Zusammen-  
setzung der  
Spectral-  
farben.

Strahlen des Spectrums durch, welche sich im Brennraume des Objectivs zu einem scharf begrenzten prismatischen Bilde der hellen Spalte vereinigten. An dieser Stelle war ebenfalls ein Schirm angebracht mit zwei Spalten, welche durch mikrometrische Bewegung enger oder weiter gemacht und beliebig einander genähert werden konnten. Die Oculargläser des Fernrohrs waren entfernt, und die Strahlen, welche die beiden Spalten durchdrangen, fielen auf eine zweite achromatische Linse von kürzerer Brennweite, als das Objectivglas des Fernrohrs. Sie entwarfen hinter der Linse ein Bild des zwischen Prisma und Objectivglas aufgestellten Diaphragma; der Farbenton dieses auf einem weißen Papierblatte aufgefangenen Bildes zeigte die Mischfarbe aus jenen beiden Strahlen.

Um des Autors Resultate richtig zu verstehen, muß seine nähere Präcisirung der Farbenterminologie vorangeschickt werden. *Violett* nennt Helmholtz die Uebergangsstufe des Blau in Roth, in welcher ersteres überwiegt, im Spectrum von G bis H oder I; mit *Purpur* bezeichnet er die Uebergangsfarben zwischen dem Violett und dem Roth an den Enden des Spectrums, welche mit Weiß gemischt Rosenroth geben. Das *Blau* rechnet er von F bis G und nennt das weniger brechbare Blau, welches das erste Drittel dieses Raumes einnimmt, *Cyanblau*, die beiden andern Drittel *Indigblau*. Newton hatte zwar das erstere *Coeruleum*, Graßmann dasselbe entsprechend *Himmelblau* genannt; nach Helmholtz aber ist das Himmelblau ein mit Weiß vermischtes Indigblau, weil es mit reinem Gelb (dem des chromsauren Bleioxyds) durch Spiegelung gemischt, schwach-röthliches Weiß als Mischfarbe giebt und keineswegs das schwach-grünliche Weiß, welches die weniger brechbaren blauen Strahlen geben. Das *Grün* (Farbe des arsenigs. Kupferoxyds) rechnet Helmholtz von b bis E; als reines *Gelb* einen Streifen, welcher dreimal so weit von E als von D absteht; die Gegend der Linie D, wo noch das Gelb überwiegt, nennt er *Goldgelb*, dieses geht zwischen

C und D, wo Roth überwiegt, in *Orange* über, *Roth* nimmt den Rest des weniger brechbaren Spectrums ein. Dem einfachen äußersten Roth entspricht der Farbenton des Zinnobers, der des Carminpulvers nähert sich schon dem Purpur.

Zusammen-  
setzung der  
Spectral-  
farben.

Im Gegensatz zu dem Ergebniss der früheren Untersuchung, in welcher Helmholtz nur Indigblau und Gelb als wahre Complementärfarben erkannt hatte, erhielt er, wenn auch nicht eben so leicht, Weiss aus der Mischung folgender Farbenpaare :

Violett	.	.	.	Grünliches Gelb
Indigblau	.	.	.	Gelb
Cyanblau	.	.	.	Goldgelb
Grünliches Blau	.	.	.	Roth,

so dafs das Grün die einzige Farbe ist, welche im Spectrum keine complementäre findet. Um Weiss zu geben, mufs es mit Purpur, also mit noch zwei Spectralfarben, Roth und Violett, gemischt werden.

Schwierigkeiten der Composition zu Weiss erwuchsen aus der für beide Componenten ungleichen Anpassung des Auges, weshalb denn auch Indigblau und Gelb, Cyanblau und Goldgelb sich am Leichtesten mischten, weil bei diesen Componenten der Unterschied der Brechbarkeit am Kleinsten ist. Bei manchen Compositionen, z. B. bei Grünlichblau mit Roth, ist das Auge besonders empfindlich für ein kleines Uebergewicht in der Stärke des einen Tones, und das Feld erscheint in diesem Falle fast immer fleckig und in beiden Farben alternirend. Auch zeigte sich, was schon Purkinje bemerkte, dafs die Seitentheile der Netzhaut eine andere relative Empfindlichkeit für Farbtöne besitzen, als der centrale Fleck. Waren Grünblau und Roth so zu Weiss verbunden, dafs das Roth um ein Geringes überwog, so wurde die helle Stelle sogleich entschieden grün, wenn ein neben derselben liegender Punct des weissen Papiers fixirt wurde. Um bei der genannten Mischung das Weiss unzweideutig zu erkennen, mufs man entweder die Licht-



Zusammen-  
setzung der  
Spectral-  
farben.

stärke überhaupt bedeutend schwächen, oder den Papierschirm etwas aufserhalb der Brennweite der zweiten Linse rücken, so daß der gemischte Streif beiderseits von den Componenten gesäumt erscheint. Wie Helmholtz selbst bemerkt, sind diese übrigens Mafsregeln, welche die Entdeckung schwacher Beimischungen zu Weiss erschweren.

Mittelst Beugungsbildern der mit den beiden Componenten gefärbten Doppelspalte mafs Helmholtz die Wellenlängen der Complementärfarben, und fand in Milliontheilen des Pariser Zolls :

Farbe	Wellenlänge	Complementärfarbe	Wellenlänge	Verhältniß der Wellenlängen
Roth . .	2425	Grünblau	1818	1,834
Orange .	2244	Blau	1809	1,240
Goldgelb .	2162	Blau	1793	1,206
Goldgelb .	2120	Blau	1781	1,190
Gelb . .	2095	Indigblau	1716	1,221
Gelb . .	2085	Indigblau	1706	1,222
Grüngelb .	2082	Violett	von 1600 ab	1,801

Das Verhältniß der Wellenlängen complementärer Componenten schwankt zwischen dem der Quarte und der kleinen Terz, am Kleinsten ist es für Goldgelb und Blau. — Merkwürdig ist die Vertheilung der complementären Farben im Spectrum. Während das Goldgelb ziemlich weit vom äußersten Roth absteht, liegen ihre complementären Farben Grünlichblau und Cyanblau dicht neben einander; während das äußerste Violett und das Indigo einen breiten Raum im Spectrum einnehmen, finden sich ihre Complemente grünliches Gelb und reines Gelb nur in ganz schmalen Streifen. An der Grenze des Grün, sowohl nach dem Gelb, als nach dem Blau hin, sind die Uebergänge in der Färbung so rasch, daß sie bei geringer Vergrößerung des Spectrums ganz zu fehlen scheinen, so daß das Grün scheinbar einerseits an röthliches Orange, andererseits an Himmelblau anstößt.

Zwei complementäre Farben gehen im Allgemeinen nicht in gleicher Lichtstärke in Weiss ein. Um das Ver-

hältniß auszumitteln, maß Helmholtz, nachdem das Weiß in möglichster Vollkommenheit hergestellt war, die Breite des Spaltes, durch welchen die hellere Farbe drang, verringerte diese Breite dann so weit, bis ein vor das Feld gehaltenes Stäbchen zwei gleich dunkle farbige Schatten entwarf, und maß die Breite dann auf's Neue. Die beiden Breiten gaben annähernd das Verhältniß der Helligkeit beider Componenten im Weiß. Die Resultate fielen übrigens, wie dies nach Dove's (1) Versuchen über die Unterschiede in der Helligkeit von Pigmenten bei verschieden starker Erleuchtung zu erwarten war, bei ungleicher absoluter Lichtstärke verschieden aus. Bei geringerer Lichtstärke traten die brechbareren Farben relativ in's Uebergewicht. Die folgenden Zahlen haben daher nur die Bedeutung approximativer Mittelwerthe :

		bei starkem Licht	bei schwachem Licht
Violett	: Grüngelb . .	1 : 10	1 : 5
Indigo	: Gelb . . .	1 : 4	1 : 3
Cyanblau	: Orange . .	1 : 1	1 : 1
Grünblau	: Roth . . .	1 : 0,44	1 : 0,44

Freilich sollte hiernach, wenn man zwei Farben bei größerer Lichtstärke zu Weiß gemischt hat, und dann das Licht mäfsigt, das weiße Feld sich färben. Helmholtz beobachtete indessen eine solche Färbung nicht und auch die Erklärung, welche er für das Nichteintreffen dieser Consequenz giebt, erscheint nicht vollkommen befriedigend.

Nach obigen Intensitätsmessungen kommt den einfachen Farben ein ungleicher Grad von Sättigung zu. Violett ist am Meisten gesättigt und die übrigen Farben folgen in der nachstehenden Ordnung :

Violett, Indigblau, Roth, Orange, Gelb,  
Cyanblau, Grün,

Durch die vorstehenden Resultate, insbesondere durch den Nachweis, daß Weiß nicht nur aus Indigblau und Gelb,

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 206.

Zusammen-  
setzung der  
Spectral-  
farben.

sondern aus noch andern über das Spectrum symmetrisch vertheilten Componenten erhalten werde, ist die wesentlichste Verschiedenheit, welche zwischen dem Ergebniss von Helmholtz's erster Untersuchung und der Newton'schen Farbenregel bestand, weggefallen. Indessen weist doch Helmholtz namentlich mit Rücksicht auf die von Grafsmann gegebene theoretische Begründung nach, daß diese Regel gemäß den oben mitgetheilten Resultaten modificirt werden müsse. Zunächst können Roth und Violett sich nicht unmittelbar aneinander schliessen, sondern es müsse Raum für die verschiedenen aus jenen Farben sich mischenden purpurnen Töne, als Complementärfarben dem Grün gegenüber, bleiben. Sodann müssen nach Helmholtz die verschiedenen Farben nicht in gleichem Abstand von einem Pole, sondern in den obigen Intensitätsverhältnissen angemessenen Abständen aufgetragen werden, so daß die Farben nicht im Kreise, sondern in einer in ihren verschiedenen Theilen ungleich stark gekrümmten Curve geordnet erscheinen. Nach den beiden Enden des Spectrums geben benachbarte Farben Mischungen vom Tone der dazwischenliegenden Farbe und ziemlich gesättigter Färbung; dem entsprechend ist die Curve in diesen Theilen wenig gekrümmt. In der Gegend des Grün geben Töne, welche nicht weit von einander abstehen, wie z. B. Grüngelb und Grünblau, schon ziemlich weißliche Mischungen; dem entspricht die stärkere Krümmung der Curve.

Um die Ansicht Grafsmann's (1) zu prüfen, wonach die Complementärfarbe zu Grün in den brechbarsten, sogenannten übervioletten Strahlen zu finden sei, welche er mit Berufung auf eine Beobachtung von Hassenfratz für purpurfarbig hält, betrachtete Helmholtz diese Strahlen mittelst des oben beschriebenen Apparates. Bei Anwendung von Prismen und Linsen aus Glas konnte er das

(1) Vgl. Jahresber. f. 1853, 178.

überviolette Licht bis zur Liniengruppe p (1), bei Anwen-  
 dung von Prismen und Linsen aus Quarz (2) aber so weit,  
 als mit Chininlösung präparirtes Papier das Dasein von  
 Strahlen verrieth, auch mit den Augen unmittelbar wahr-  
 nehmen. Bei sehr geringer Intensität erschien alles dieses,  
 sonst auch »unsichtbare Strahlen« genannte Licht schwach  
 Violett oder selbst schwach Rosa, bei zunehmender Licht-  
 stärke aber färbte es sich Indigblau, mit immer wachsen-  
 der Beimischung von Weiss; und zwar gilt dies gleichmäfsig  
 für die Strahlen von der Linie l an bis an's äußerste  
 Ende des übervioletten Lichtes. Da man in dieser Region  
 eigentlich verschiedene purpurne Töne in allmähigem Ueber-  
 gange zu Roth zu erwarten geneigt wäre, so untersuchte  
 Helmholtz, ob etwa die Fluorescenz der Netzhaut die  
 Umänderung der Farbe bedinge. Die besondere Anord-  
 nung seines Apparates gestattete ihm, Spuren von Flu-  
 rescenz noch an Substanzen zu beobachten, an welchen  
 Stokes solche nicht mehr wahrgenommen hatte, wie z. B.  
 an weißem irdenem Geschirr. Sonnenlicht fiel vom Spiegel  
 des Heliostaten durch eine weite Oeffnung auf eine Quarz-  
 linse, hinter welcher im Abstand der halben Brennweite  
 ein Quarzprisma stand. Das von demselben entworfene  
 Sonnenbild, in der Mitte noch weiß, an den Rändern blau  
 und gelbroth, wurde auf einem Schirm mit breitem Spalt  
 so aufgefangen, daß der sichtbare violette Rand des Son-  
 nenbildes den Spalt gerade berührte und nur überviolettes  
 Licht durch denselben fiel. Dieses Licht traf in der Ent-  
 fernung von 4 Fufs auf das zweite Quarzprisma, hinter dem  
 eine Glaslinse von 6 Zoll Brennweite stand. Diese ent-  
 warf auf Chininpapier ein sehr schwaches gewöhnliches  
 Spectrum und jenseits des violetten Endes ein blendend  
 helles, blaues Oval, von dem übervioletten Lichte herrüh-  
 rend. Die Netzhaut eines 18 Stunden vorher gestorbenen

Zusammen-  
 setzung der  
 Spectral-  
 farben.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 169. — (2) Pogg. Ann. XCIV, 205; im  
 Ausz. Ann. ch. phys. [3] XLIV, 74; Arch. ph. nat. XXIX, 248.

Zusammen-  
setzung der  
Spectral-  
farben.

Mannes, zwischen zwei Glastafeln in jenes ovale Feld gebracht, zeigte deutliche Fluorescenz, schwächer als Papier, Leinwand oder Elfenbein, aber stärker als Porcellan. Die Farbe des dispergirten Lichtes war Weiss mit blaugrünem Scheine. Durch das Prisma betrachtet fehlte dem fluorescirenden Flecke das Roth. Helmholtz glaubt nach den angeführten Erfahrungen den Schluss ziehen zu können, daß zu der schwachen Empfindung violetter Farbe, welche die übervioletten Strahlen direct erregen, sich die Wahrnehmung des in der Retina durch Fluorescenz erzeugten, grünlich-weißen Lichtes zugeselle, und beide Farbenempfindungen vereinigt die weißlich-indigblaue Färbung geben, welche die übervioletten Strahlen darbieten, wenn sie direct gesehen werden.

Brewster (1) hat seine Theorie des Spectrum's (2) — wonach dasselbe aus der Composition dreier einfacher, durch seine ganze Länge gehender Farben: Roth, Gelb und Blau, besteht, deren jede an einer anderen Stelle ihr Maximum erreicht, wonach also auch an jeder Stelle des Spectrum's eine gewisse Quantität prismatisch unzerlegbaren weißen Lichtes vorkommen muß —, eine Theorie, welche er früher (3) gegen weniger bedeutende Angriffe von Airy, Whewell, Melloni und Draper aufrecht gehalten hatte, nun auch gegen die Kritik von Helmholtz (4) zu vertheidigen gesucht. Auf die Bemerkung des Letzteren, daß bei Brewster's Versuchen fremdes, aus Zerstreuung in dem optischen Theil des Apparates hervorgegangenes Licht, sowie Contrastwirkung nebenliegender Farben störend eingewirkt habe, bemerkt der englische Physiker, die erstere Fehlerquelle sei von Helmholtz nicht einmal bis zur Wahrscheinlichkeit erhoben, und wenn Contrast nebenliegender Farben das Urtheil in dem Grad beirren könne, wie Helmholtz dies annehme, könnten unsere Farbenbestim-

(1) *Instit.* 1855, 381. — (2) *Edinb. Trans.* XII, 123. — (3) *Jahresber. f.* 1847 u. 1848, 197. — (4) *Jahresber. f.* 1852, 130.

mungen in der Natur nicht eher zuverlässig sein, bis man die Gegenstände aus jeder andersfarbigen Umgebung losgelöst und durch eine Spalte betrachtet habe. Endlich erwiedert Brewster auf die Bemerkung Bernard's, daß die Farben bei des Ersteren Absorptionsversuchen allein durch Schwächung schon andere Tinten angenommen hätten, — daß man hiernach die Lichtstärke angeben müßte, bei welcher man das Spectrum als ein normales ansehen dürfe. Wenn übrigens Brewster die Annahme Bernard's, das blaue Licht färbe sich bei Intensitätsverminderung mehr violett, aus seiner Hypothese des dreifarbigigen Spectrums so erklärt, daß die blauen Strahlen bei Abnahme der Lichtstärke früher ihre Wirksamkeit auf die Netzhaut verlieren, als die rothen, so befindet er sich in offenem Widerspruche mit anerkannten Thatsachen, welchen unter Andern Dove (1) seine Aufmerksamkeit geschenkt hat.

Zusammen-  
setzung der  
Spectral-  
farben.

Ueber Unger's (2) farbenharmonische Scheibe sind Bemerkungen von Chevreul (3) mitgetheilt worden.

Roger (4) hat eine auf die Theorie der Farben be-  
zügliche Formel mitgetheilt, begleitet von Bemerkungen,  
welche indessen bei der Kürze des vorliegenden Auszugs  
schwer verständlich sind.

Theorie  
der Farben.

Osann (5) hat in einer Abhandlung über Fluorescenz  
eine Zusammenstellung der Forschungen über diesen Ge-  
genstand, namentlich eine Relation der Arbeiten von Sto-  
kes gegeben, und einige Resultate eigener Untersuchungen  
hinzugefügt. Er beschreibt einen Apparat, welcher ihm  
zur Beobachtung der Fluorescenzerscheinungen bequem  
schien, und theilt die Ergebnisse der Prüfung von vier

Fluorescenz.

(1) Jahresber. f. 1852, 206. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 139. —  
(3) Compt. rend. XL, 289. — (4) Compt. rend. XLI, 78. — (5) J. pr.  
Chem. LXVI, 87, aus den Verhandl. d. Würzb. phys.-medic. Gesellsch.  
Bd. V; ferner Pharm. Centr. 1855, 168; ein Auszug des Verfassers Pogg.  
Ann. XCIV, 640.

**Fluorescenz.** Flüssigkeiten : Lösung von schwefels. Chinin in Wasser, weingeistiger Auszug von Stechapfelsamen, weingeistige Curcumatinctur und weingeistige Lösung von Blattgrün, mit; einer Prüfung, welche Osann sowohl mit weißem Licht, als mit solchem vornahm, welches vorher durch Lösungen von chroms. Kali (gelb), oder Chlorkupfer (grün), oder von schwefels. Kupferoxydammoniak (blau), oder endlich von zweifach-chroms. Kali (orange) gegangen war. — Osann fand eine Analogie zwischen Phosphorescenz und Fluorescenz darin, daß die violetten und übert violetten Strahlen, welche vorzugsweise fluoresciren, auch gerade die am Kräftigsten phosphorogenen sind; ferner noch darin, daß die Phosphore, gleichgültig, durch welche Farbenstrahlen ihre phosphorische Thätigkeit angeregt wurde, stets mit dem ihnen eignen farbigen Lichte leuchten. Es wird hier am Ort sein, an die Unterschiede zwischen Phosphorescenz und Fluorescenz zu erinnern, welche Stokes (1) hervorgehoben hatte. — Versuche mit electrischem Lichte, welches mit dem Neef'schen Apparate erzeugt war, ergaben Fluorescenz in den drei ersten der obengenannten vier fluorescirenden Flüssigkeiten; dagegen trat das rothe Licht in der Chlorophylllösung nicht auf, woraus Osann schließt, daß jenem electrischen Lichte diejenigen Strahlen fehlen, welche in der Blattgrünlösung Roth erzeugen.

Nach Böttger (2) fluorescirt Papier, welches mit einer concentrirten Lösung von Kalium-Platincyanür bestrichen worden, noch stärker, als wenn man statt dessen eine Lösung von schwefels. Chinin angewendet hätte. Die durch ein Mißverständniß publicirte Angabe (3), als ob die Lösung des Kalium-Platincyanürs selbst stark fluorescire, wurde von Stokes (4), welcher sich früher schon über die Fluorescenz der Platinsalze ausgesprochen hatte (5), berichtigt.

(1) Jahresber. f. 1853, 171. — (2) Pogg. Ann. XCVII, 333. — (3) Pogg. Ann. XCV, 176; Phil. Mag. [4] X, 69. — (4) Phil. Mag. [4] X, 95. — (5) Pogg. Ann. XCVI, 541, aus Phil. Trans. f. 1853, 385.

Werther (1) hat eine große Zahl von Uranverbindungen auf ihre Fluorescenz untersucht. Sie alle verwandelten das Violett des Sonnenspectrums in ein gelblich- oder bläulichgrünes Licht, während sie in den übrigen Theilen des Spectrums die betreffende Spectralfarbe unverändert zeigten. Werther theilt auch mit, daß die in hinreichend dicker Lage auf Papier gestrichene Lösung von Kalium-Platincyanür bezüglich der Intensität, Ausdehnung und Deutlichkeit in Entwerfung der Fraunhofer'schen Linien, eben so starke Fluorescenz, wie das schwefels. Chinin zeigt. Fluorescenz.

Nach Gladstone (2) kann man Fluorescenz an den rothen Eisenoxydsalzen wahrnehmen, welche entstehen, wenn ein großer Ueberschuß derselben zu Meconsäure zugesetzt wird, ferner an der blauen Lösung des Eisencyanürcyanids in Oxalsäure, an galluss. Eisen und in der rothen Lösung von 2 Aeq. Jodkalium in 1 Aeq. Platinchlorid. In den Eisensalzen wird die Fluorescenz nicht durch die übertioletten, sondern durch gewisse blaue Strahlen hervorgerufen.

Harting (3) hat mit Bezug auf die prismatische Analyse des durch Chlorophylllösungen und Lösungen des grünen Farbstoffs von Infusorien gegangenen Lichtes, wie sie von Stokes (4), Ångström (5) und Salm-Horstmar (6) vorgenommen wurde, insbesondere mit Bezug auf Ångström's Behauptung eines bestimmten optischen Unterschiedes zwischen dem Verhalten des grünen Farbstoffs der Phanerogamen einerseits und der Algen und Infusorien andererseits, nochmals eine ausführliche und sorgfältige prismatische Analyse des Lichtes vorgenommen, welches Licht-  
absorption in  
Chlorophyll-  
lösungen.

(1) J. pr. Chem. LXV, 349; Pharm. Centr. 1855, 605; Phil. Mag. [4] X, 390. — (2) J. pr. Chem. LXIV, 438, aus Chem. Gaz. 1854, Nr. 289, S. 420. — (3) Pogg. Ann. XCVI, 543. — (4) Phil. Trans. 1852, 460; Pogg. Ann. Ergänz.-Bd. IV, 218. — (5) Jahresber. f. 1854, 145. — (6) Jahresber. f. 1854, 145.



Licht-  
absorption in  
Chlorophyll-  
lösungen.

durch alkoholische Infusionen von *Syringa vulgaris*, *Fragaria excelsior*, *Senecio Doria*, *Vitis vinifera*, und von Süßwasser-algen, insbesondere *Vaucheria clavata* gegangen war. Er fand 1) daß zwischen dem grünen Farbstoff der Phanerogamen und dem der Algen kein wesentlicher optischer Unterschied besteht, sondern die beobachteten kleinen Verschiedenheiten von der Vermischung des Chlorophylls mit mehreren Substanzen in wechselndem Verhältnisse herrühren. 2) Daß das reine Chlorophyll, in Salzsäure gelöst, sich in mehrfacher Hinsicht von den grünen Pflanzenfarben optisch unterscheidet, deren Verhalten also zum Theil auf Rechnung der dem Chlorophyll beigemengten fremdartigen Substanzen zu setzen ist.

Von Salm-Horstmar (1) sind Bemerkungen über das chemische und optische Verhalten des in den kleinsten grünen Infusorien (2) enthaltenen Farbstoffs mitgetheilt worden. Derselbe führt an (3), daß er das dispergirte rothe Licht in Chlorophylllösung nicht bloß im zurückgeworfenen, sondern auch im durchfallenden Strahl beobachtet habe.

Aberration  
durch Linsen.

Bridge (4) hat sich die Aufgabe gestellt, die Größe der Aberration solcher Strahlenbündel, welche schief gegen die optische Axe eine Linse durchdringen, in Function der Coordinaten ihres Brennpunctes auf einer rechtwinkelig zur optischen Axe durch den Brennpunct des Axenstrahls gelegten Bildfläche auszumitteln; ohne übrigens von den gefundenen Formeln, welche hier im Auszug nicht wiedergegeben werden können, eine practische Anwendung auf die vortheilhafteste Form der Linsengläser oder den vortheilhaftesten Ort der Bildfläche zu machen. Neu ist übrigens diese Art der Behandlung des Gegenstandes keineswegs, wie Bridge anzunehmen scheint. Das Problem ist in weit größerer Vollständigkeit in Schleiermacher's analyti-

(1) Pogg. Ann. XCIV, 466. — (2) Nach einer bestätigten Berichtigung Ehrenberg's (Pogg. Ann. XCV, 176) eine Alge, *Cocconeis viridis*. — (3) Pogg. Ann. XCIV, 467. — (4) Phil. Mag. [4] IX, 342.

scher Optik (1), sowie für die photographischen Objective Aberration durch Linsen. von Petzval gelöst worden.

Breton (2) hat Formeln entwickelt, welche den vortheilhaftesten Ort der Blendungen in den optischen Instrumenten anzeigen sollen. Auch diese Frage ist schon in Schleiermacher's (3) analytischer Optik in umfassender Weise behandelt worden.

Stokes (4) giebt an, daß, wenn man mit Benutzung Achromatismus der Fernrohre. der von Fraunhofer für Kron- und Flintglas gemessenen Brechungscoëfficienten die Berechnung eines achromatischen Objectivs auf die Bedingung gründe, daß die Focallänge der Combination für den hellsten Strahl ein Minimum sei, also für den Strahl, der in  $\frac{1}{4}$  des Abstandes DE von D entfernt ist, man gerade diejenige Combination beider Gläser erhalte, welche nach Fraunhofer's Beobachtung die beste achromatische Verbindung giebt.

H. Welcker (5) hat darauf aufmerksam gemacht und Mikroskopie. durch mannichfache Belege dargethan, daß die Beurtheilung der Reliefverhältnisse unter dem Mikroskop bis jetzt nicht nach festen, durch die Erfahrung bestätigten Regeln geschehen sei, weshalb denn selbst die namhaftesten Mikroskopiker in dieser Beziehung in starke Irrthümer verfallen seien. Welcker giebt nun folgende Regel, welche niemals im Stiche lassen soll, und sich wohl durch theoretische Betrachtungen begründen läßt: „Zeigt ein Object nach mittlerer Einstellung auf dasselbe seinen lebhaftesten Glanz beim *Erheben* des Tubus, so hat man den Tubus auf den Gipfel einer Erhabenheit gehoben; findet sich der Glanz beim *Senken*, so hat man den Tubus in eine Vertiefung *hinabgesenkt*“. Welcker schildert überdieß näher, wie sich einzelne Elementarformen mikroskopischer Objecte, als

(1) Analytische Optik I, Darmst. 1842; insbesond. Cap. VI, VII u. VIII. — (2) Compt. rend. XL, 189. — (3) Analyt. Optik von Schleiermacher, Darmstadt 1842, 558. — (4) Instit. 1855, 351. — (5) Henle u. Pfeuffer's Zeitschr. f. ration. Medic., neue Folge, VI, 172.

**Mikroscopie.** solide Faser, Hohlcyylinder und Furche, Hohlcyylinder mit Flüssigkeit gefüllt und ein Glasstab in starkbrechender Flüssigkeit, bei Veränderung der Tubusstellung charakteristisch in ihrem Aussehen verändern. Bezüglich der Mikrometertheilstriche bemerkt Welcker, daß diese bei *tiefer* Einstellung glänzen, das Plättchen mag mit der Theilung nach Oben oder nach Unten liegen; desgleichen eine halbcylindrische Rinne aus einer Glascapillare, mag die Concavität nach Unten oder nach Oben gerichtet sein. Endlich macht Welcker noch eine interessante Bemerkung bezüglich der Auslegung, welche man dem Aussehen der Objecte bei schiefer Beleuchtung gegeben. Man erblicke eine solide cylindrische Form zwar einerseits glänzend, andererseits dunkel, aber selbst die bedeutendsten Mikroskopiker hätten mit Unrecht letzteres für Schatten gehalten, da in der That die dunkle Seite dem Spiegel zugekehrt und die helle Parthie vielmehr ein Theil der diacaustischen Fläche sei.

Bailey (1) hat eine Vorrichtung beschrieben, welche gestattet, kleine Mikroskopobjecte rasch wieder aufzufinden. Dieselbe besteht im Wesentlichen aus zwei zu einander rechtwinkligen, mikrometrisch getheilten Coordinatenaxen, welche auf dem Objecttische jedes Mikroskops in gleicher Weise centrirt werden müssen. Die eigentliche Objectplatte ist mit zwei rechtwinkelig zu einander gezogenen Linien versehen, deren Stellung gegen die Theilung der Coordinatenaxe abgelesen wird, wenn eben das zu bestimmende Object an den Rand des Sehfeldes tritt, so daß dieses gleichsam durch Coordinaten festgelegt ist.

**Doppelbrechung.**  
**Brechung u. Reflexion des Lichtes an Zwillingskrystallen.**

Graulich (2) ist durch eine mathematische Untersuchung über Brechung und Zurückwerfung des Lichtes an Zwillingsflächen optisch-einaxiger Krystalle zu folgenden Resultaten gelangt: 1) Für die aus den einfallenden

(1) Sill. Am. J. [2] XX, 58. — (2) Wien. Acad. Ber. XV, 311; vgl. Jahresber. f. 1854, 153.

ordentlichen Strahlen hervorgehenden zurückgeworfenen und gebrochenen ordentlichen Strahlen ist der Reflexions- und Brechungswinkel gleich dem Einfallswinkel. 2) Für die durch die einfallenden außerordentlichen Strahlen erregten zurückgeworfenen und gebrochenen außerordentlichen Strahlen gilt ein ähnliches Gesetz. Nennt man die Ebene, welche durch den Strahl und die Projection der optischen Axe auf die Zwillingsfläche gelegt wird, Ebene des Strahles, und die Neigung dieser Ebene gegen die Zwillingsfläche Winkel der Strahlenebene, so findet man, daß der Winkel der zurückgeworfenen und der gebrochenen Strahlenebene gleich ist dem Winkel der einfallenden Strahlenebene. 3) Sämmtliche Constanten der Gleichungen, welche die Richtung der zurückgeworfenen und der gebrochenen außerordentlichen Strahlen bestimmen, lassen sich auf die Tangente eines Winkels, den *characteristischen Winkel des Zwillings* ( $\mu$ ), reduciren. Es ist der Einfallswinkel desjenigen Strahles, dessen Welle der Zwillingsfläche parallel gerichtet ist. Der zurückgeworfene Strahl kommt in diesem Falle in die Richtung des einfallenden zu liegen; der gebrochene wird um einen Winkel abgelenkt, der doppelt so groß ist, als der Einfallswinkel. 4) Die außerordentlichen Strahlen werden aus der Einfallebene abgelenkt, sie mögen nun von ordentlichen oder von außerordentlichen Strahlen herrühren. Ein senkrecht einfallender Strahl wird um einen vollen Quadranten aus der Einfallebene gertückt. 5) Für die einfallenden außerordentlichen Strahlen, welche in einer Ebene liegen, befinden sich die zurückgeworfenen und gebrochenen Strahlen in einer Kegelfläche vierten Grades, außer, wenn die einfallenden Strahlen in dem Hauptschnitte oder in einer zu diesem senkrechten Ebene sich befinden. Hiernach kann folgende vom Huyghens'schen Verfahren unabhängige Construction für den gebrochenen Strahl angewendet werden: Man legt durch den einfallenden Strahl eine Ebene senkrecht zum Hauptschnitt und bestimmt die Cotangente  $a$  des Neigungswinkels dieser Ebene zur Zwillingsfläche. Nun construirt man eine

Brechung und  
 Reflexion des  
 Lichtes an  
 Zwillings-  
 krystallen.

Brechung  
und Reflexion  
des Lichtes  
an Zwillings-  
krystallen.

zweite Ebene, senkrecht auf den Hauptschnitt, welche gegen die Zwillingsfläche um einen Winkel geneigt ist, dessen Cotangente  $= a - z \tan \mu$  ist (1). Legt man endlich durch den Strahl und die Projection der optischen Axe auf die Zwillingsfläche eine Ebene, so ist der Durchschnitt der zwei letzteren Ebenen der gebrochene Strahl. Aehnlich wird der zurückgeworfene Strahl gefunden. Die Ausmittelung einer an der Trennungsfläche zwischen dem ordentlichen und außerordentlichen Strahle etwa entstehenden Phasendifferenz hat Grailich nicht versucht; er hält dieselbe für Null.

Doppel-  
brechung im  
Kalkspath.

Billet (2) hat den von C. F. Bernard (3) angegebenen Refractometer geeignet gefunden, um die Gesetze der Doppelbrechung im Kalkspath damit einer Prüfung zu unterwerfen, indem er bei verschiedenen Incidenzen und gegebener Plattendicke die Gröfse der Verschiebung der Mikrometerschraube sowohl messen, als aus der Theorie der Doppelbrechung berechnen konnte. Da Billet keine wesentlichen Abweichungen von den anerkannten Gesetzen gefunden hat, so können wir wohl das Detail der Untersuchung hier übergehen.

Konische  
Refraction.

Ueber die konische Refraction im Diopsid hat Haidinger (4) interessante Beobachtungen mitgetheilt (5). Bei diesem Krystalle erscheinen die zwei Lichtpunkte, welche sich bei wenig geänderter Neigung zu dem Lichtring der konischen Refraction vereinigen, und deren Licht entgegengesetzt polarisirt ist, verschieden gefärbt, der eine gelb, der andere grün; die gelben Strahlen schwingen in der Ebene der Axen, die grünen rechtwinkelig dagegen. An der einen Axe ist das gelbe Bild das äufsere (von dem

(1)  $z$  ist ein von einem beliebigen Punkte des Strahles auf die Zwillingsfläche gefälltes Perpendikel. — (2) Compt. rend. XLI, 514; Instit. 1855, 337; Pogg. Ann. XCVII, 148. — (3) Jahresber. f. 1854, 137. — (4) Wien. Acad. Ber. XVI, 113; Pogg. Ann. XCVI, 469; Instit. 1855, 251. — (5) Haidinger bemerkt, daß nicht Miller, sondern J. W. Ewald in Berlin zuerst in einer Inauguraldissertation die Verhältnisse der Axen im Diopsid festgestellt habe.

Ort der Mittellinien entferntere), an der anderen Axe das innere, so daß die Mittellinien für die verschiedenen Farben offenbar eine abweichende Lage haben. Bei Anwendung einer Loupe oder eines Mikroskopes sah Haidinger zwei concentrische Lichtringe in Richtung der Axen, oder einen von einem Lichtringe umschlossenen Lichtpunct. Er schreibt den äußeren Ring der inneren, den inneren Lichtring oder Lichtpunct der äußeren kegelförmigen Refraction zu. Durch Drehen der Krystallplatte in der Ebene der Axen konnte die Erscheinung in zwei Ellipsen von gemeinschaftlichem Mittelpunct, aber mit gegeneinander rechtwinkliger Stellung der großen Axen übergeführt werden. Diese sind Querdurchschnitte zweier elliptischen Kegel, welche zwar eine gemeinschaftliche Kegelaxe, aber nicht coïncidirende Spitzen haben, so daß ein Kegel hinter dem anderen zu liegen scheint. Als Haidinger mittelst farbiger Krystallplatten verschieden orientirtes farbiges Licht auf die doppelbrechende Platte, welche zur Beobachtung der konischen Refraction bestimmt war, fallen ließ, traten alle obengenannten Erscheinungen wegen der ungleichen Färbung der verschiedenen Lichtringe noch deutlicher hervor.

Konische  
Refraction.

Wenn man zwischen zwei Turmalinen, oder mittelst eines schwarzen Glasspiegels als Polarisator und eines Turmalins als Analysator, das Ringsystem und schwarze Kreuz einer senkrecht zur Axe geschliffenen Kalkspathplatte beobachtet, so wird diese Interferenzerscheinung unverändert bleiben, wenn man zwischen den Polarisator und den Kalkspath eine Platte eines regulären Krystalls einschaltet. Wählt man statt deren eine doppelbrechende Krystallplatte, so erscheint das Ringsystem nebst Kreuz des Kalkspaths nur dann unverändert, wenn ein Hauptschnitt der eingeschalteten Platte mit der Schwingungsebene des vom Polarisator kommenden Lichtes parallel gerichtet ist, so daß dieses Licht unzerlegt zum Kalkspath gelangt. Hat man diese Lage in einem gegebenen Falle nicht getroffen, erscheint also die Interferenzerscheinung geändert, insbesondere

Stauroscop.

*Stauroscop.* das schwarze Kreuz gefärbt, so wird man durch Drehung der eingeschalteten Krystallplatte zur Rechten oder zur Linken den normalen Zustand wiederherstellen können, indem man einen Hauptschnitt jener Platte mit der Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes zur Coincidenz bringt. Die Situation der Hauptschnitte gegen die Flächen und Kanten natürlicher Spaltungsstücke kann auf diese Weise mit hinlänglicher Annäherung bestimmt werden, um daraus in vielen Fällen, in welchen die äufere Beschaffenheit eines Spaltungsstückes über das krystallographische System im Zweifel lassen sollte, das letztere zu erkennen. Von diesen Principien ausgehend, hat Kobell (1) ein Instrument zum Gebrauche des Mineralogen unter dem Namen *Stauroscop* angegeben, welches aus den schon angeführten Theilen einer polarisirenden Spiegelplatte, einer senkrecht zur Axe geschnittenen Kalkspathplatte und einem Turmaline in bequemer Fassung besteht, ausserdem aber beliebige Krystallplättchen nicht nur einzuschalten, sondern auch an einem Gradbogen die Winkel zu messen gestattet, um welche man sie gegen die Richtung gewisser Kanten, die vorher mit der Axe des analysirenden Turmalins parallel gemacht wurde, zur Rechten oder Linken drehen mufs, um das schwarze Kreuz in normaler Lage und Schwärze zu sehen.

Es ist hier nicht der Ort, die ausserordentlich zahlreichen Anwendungen, welche Kobell von seinem Instrument gemacht hat, ins Einzelne zu verfolgen. Es genüge zu bemerken, dafs er das Instrument dienlich fand zur Unterscheidung künstlich nachgemachter Edelsteine von natürlichen, sowie regulärer Krystalle von doppelbrechenden.

(1) Gelehrte Anzeigen der bayer. Acad. d. Wissensch. XL, Nr. 18; Pogg. Ann. XCV, 320; Ann. Ch. Pharm. XCIV, 184; J. pr. Chem. LXIV, 387; Sill. Am. J. [2] XIX, 425; XX, 415; die Fortsetzung der Arbeit: Gelehrte Anz. d. bayer. Acad. d. Wissensch. XLI, Nr. 7 bis 10; XLII Nr. 9 u. 10; J. pr. Chem. LXV, 321.

In dieser letztern Beziehung ist es zur Vermeidung von <sup>Stauroscop.</sup> Täuschungen, die namentlich bei schwach doppelbrechenden Substanzen leicht eintreten könnten, erforderlich, nicht zu dünne Krystallplättchen zu verwenden. Bei optisch einaxigen Krystallen, also den quadratischen und hexagonalen, lassen sich Flächen auffinden oder anschleifen (die Flächen rechtwinkelig zur optischen Axe, krystallographisch Endflächen), durch welche man das Kreuz des Kalkspaths unverändert sieht, wie man auch die eingeschaltete Platte drehen möge. Bei den dreiseitigen Pyramidenflächen muß die Höhenlinie der Dreiecke, bei den prismatischen Seitenflächen die Prismenkante parallel oder rechtwinkelig zur Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes stehen. Bei den optisch-zweiaxigen Krystallen sind überhaupt keine Flächen aufzufinden, durch welche sehend man bei Drehung der Krystallplatte keine Veränderung des Kreuzes wahrnehme. Das rhombische System unterscheidet sich von dem klinorhombischen oder monoklinometrischen dadurch, daß bei ersterem jene Normalrichtung rechtwinkelig auf den Seitenkanten der Prismen steht, während sie bei letzteren schief gegen dieselben geneigt ist. — Bezüglich des sehr reichen Verzeichnisses der von dem Erfinder des Instruments in Hinsicht ihres stauroscopischen Verhaltens untersuchten Krystalle und der daran gemachten besonderen Erfahrungen verweisen wir auf die Abhandlung selbst. Um die beiden complementären Erscheinungen, welche zwei um  $90^\circ$  verschiedene Stellungen des Analysators aufweisen, gleichzeitig zu übersehen, hat Kobell (1) diesen Analysator durch Haidinger's dichroscopische Loupe ersetzt und das so geänderte Instrument unter dem Namen „Complementär-stauroscop“ beschrieben.

Ueber die optischen Eigenschaften einiger Krystalle des regulären Systems hat Marbach (2) Untersuchungen an-

Optische  
Eigenschaf-  
ten regulärer  
Krystalle.

(1) Gelehrte Anzeigen d. bayer. Acad. d. Wissensch. XLII, Nr. 10, 85. — (2) Pogg. Ann. XCIV, 412.



Optische  
Eigenschaf-  
ten regulärer  
Krystalle.

gestellt. Die Erscheinungen gehören zum Theil der von Biot so genannten *polarisation lamellaire*, zum andern Theil der Kreispolarisation an, und zwar treten die ersteren vorzugsweise an broms. Nickeloxydul, broms. Kobaltoxydul, und den salpeters. Salzen des Strontians, Baryts und Bleioxyds, die letzteren an broms. und chlors. Natron und dem essigs. Uranoxyd-Natron auf.

Das broms. Nickeloxydul krystallisirt in regelmässigen Octaëdern, deren Ecken durch Würfelflächen abgestumpft sind. In einem Polarisationsmikroskop mit 15maliger Vergrößerung zeigten die grünen, wohldurchsichtigen Plättchen, welche parallel einer Würfelfläche geschnitten waren, starke Einwirkung auf das polarisirte Licht. Bei gekreuzten Polarisationsebenen erschien das Plättchen dunkel oder hell, je nachdem die Octaëderaxen den Winkel der Polarisationsebenen halbirten, oder mit einer der Ebenen zusammenfielen. In dem letzteren Falle erblickt man ein den Octaëderaxen paralleles, scharf gezeichnetes schwarzes Kreuz. Ein parallel einer Octaëderfläche geschnittenes Plättchen stellt eine sechsseitige Tafel dar, welche im Polarisationsapparat in sechs dreiseitige, helle und dunkle Felder getheilt erscheint. Am Dunkelsten sind zwei gegenüberliegende Felder, wenn sie von der Richtung einer der beiden Polarisationsebenen halbirt werden; die übrigen sind dann von mittlerer Helligkeit, gegen die Spitze hin dunkler, und durch einen schwarzen diagonalen Strich getrennt. Dreht man dann um 15 Grad, so erscheinen alle Felder hell und durch schwarze Striche von einander getrennt. Diejenigen Felder sind am Hellsten, deren radiale Halbirlungslinie den Winkel der Polarisationsebenen halbirt. — Es geht demnach ein Feld von größter Dunkelheit zu größter Helligkeit über, wenn sein Winkel mit den Polarisationsebenen von  $0^\circ$  bis  $45^\circ$  wächst; bei Drehung um  $30^\circ$  überträgt sich jeder Helligkeitsgrad von einem Feld auf das benachbarte. Dreht man eine der beiden Polarisationsebenen, so ändert sich nicht nur die Helligkeit, sondern auch die Farbe. Die

hellsten Theile sind bei gekreuzten Polarisationssebenen blaugrün, bei parallelen gelbgrün. Die schwarzen Striche verschwinden, wenn die Polarisationssebenen parallel sind. Die angeführten Polarisationserscheinungen sind bei sehr dünnen Krystallplättchen nicht vorhanden, sie beginnen erst bei 0,055 par. Lin. Dicke deutlich hervorzutreten und sind bei  $\frac{1}{4}$  bis 1 Lin. Dicke vollständig entwickelt. — Die dichroskopische Loupe zeigte in dem durch den Krystall gegangenen Lichte keinen Unterschied der Färbung beider Bilder. — Bezüglich der Details der Beobachtungen an den übrigen der oben zuerst genannten fünf Körper verweisen wir, da sie mit den eben beschriebenen meist analog sind, auf die Abhandlung. Der *salpeters. Strontian*, welcher in Octaëdern mit untergeordneten Würfelflächen krystallisirt, zeigt, wenn man bei gekreuzten Polarisationssebenen durch zwei Würfelflächen sieht, ein den Würfelflächen diagonales Kreuz aus zwei scharf begrenzten hellen Geraden, die aber, wenn der Würfel vollständig gedacht wird, dessen Kanten parallel laufen. Dreht man den Krystall, so daß die beiden Geraden den Polarisationssebenen parallel laufen, so werden sie dunkel.

Optische  
Eigenschaf-  
ten regulärer  
Krystalle.

Die circularpolarisirenden Eigenschaften des *chlors. Natriums* hat Marbach (1) in einer früheren Untersuchung beschrieben. Dieselben erleiden bei manchen Exemplaren Modificationen durch Erscheinungen, welche der *polarisation lamellaire* angehören. Es erscheinen in dem intensiv gefärbten Gesichtsfelde weiße Flecke, welche bei der Drehung des Krystalls in seiner eigenen Ebene abwechselnd verschwinden und wieder entstehen. Legt man eine Platte so, daß zwei Paare von Würfelflächen den Polarisationssebenen parallel sind und durch das dritte Paar das Licht geht, so erscheinen vier Flecke, welche durch die Diagonalen der horizontalen Würfelflächen symmetrisch geschnitten werden. Dreht man den Zerleger, so wird der farbige Grund ge-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 167.

Optische  
Eigenschaf-  
ten regulärer  
Krystalle.

ändert; bei violetter Färbung desselben treten die Flecke am Deutlichsten hervor, sie verschwinden ganz, wenn die verticalen Würfelflächen den Winkel der Polarisations Ebenen halbiren.

Eine 1 Par. Linie dicke Platte von *broms. Natron* erschien, wenn das polarisirte Licht durch zwei Octaëderflächen drang, bei gekreuzten Polarisations Ebenen hellblau. Drehte man den Krystall in seiner eigenen Ebene, so erschien die sechsseitige Octaëderfläche bei einer bestimmten Stellung vom Mittelpuncte aus in drei gleiche Theile getheilt; der eine Theil war dunkelblau und wurde von einer der beiden Polarisations Ebenen gerade halbirt, die beiden andern Theile trennte ein dunkelblauer Strich. Wurde der Krystall nun um  $30^\circ$  gedreht, so trat die nämliche Erscheinung in ein anderes Feld über. Bei einer Drehung um  $15^\circ$  war die Platte ziemlich gleichmäßig blau gefärbt, und wenn der Zerleger dann nach einer Seite gedreht wurde, ging die Farbe in Dunkelblau, Violett, Roth, Gelb und farblos Hell, bei der Drehung nach entgegengesetzter Seite in Farblos über. Wenn bei irgend einer Farbe der Zerleger stehen gelassen und der Krystall gedreht wurde, änderte sich nur die Figur, nicht aber die Farbe. Bei manchen Krystallen mußte, um die obige Farbenfolge zu erhalten, nach Links, bei andern nach Rechts gedreht werden. — Marbach ahmte diese Erscheinungen am *broms. Natron* nach, indem er eine Platte aus drei dreiseitigen Glimmerstücken von  $120^\circ$  Winkel, welcher bei jedem Stück durch die Hauptebene des Glimmers (Ebene der optischen Axen) halbirt wurde, zusammenstiefs und im Polarisationsapparate eine zwei Zoll hohe Säule von Terpentinöl darüber setzte.

Das *essigs. Uranoxyd-Natron* krystallisirt in Tetraëdern, deren Ecken durch Granatoëderflächen zugespitzt sind. Die durchsichtigen, grünlich-gelben Krystalle werden durch längeres Liegen an der Luft zersetzt und undurchsichtig gelb. Eine Platte erscheint bei gekreuzten Polarisations Ebenen bläulich-grün; diese Farbe geht bei Drehung des

Zerlegers in einem Sinne in Blau, Dunkelroth und Gelb, bei entgegengesetzter Drehung in Grün und Gelb über. Auch bei diesen Krystallen fanden sich links- und rechtsdrehende. Von der *polarisation lamellaire* war keine Spur zu beobachten.

Optische  
Eigenschaf-  
ten regulärer  
Krystalle.

Folgende Zahlen geben vergleichungsweise die Drehung des zur *couleur sensible* complementären gelben Strahls, wenn die Platten 1 Par. Linie dick waren :

Quarz . . . . .	34 °	rechts oder links
Chlors. Natron . . . . .	8½	" " "
Broms. Natron . . . . .	6½	" " "
Essigs. Uranoxyd-Natron . . . . .	4°	" " "
Zuckerlösung *) . . . . .	1 ,65	rechts
Terpentinöl . . . . .	0 ,79	links

\*) Den Zuckergehalt hat Marbach nicht angegeben.

Marbach fand außerdem, daß Krystalle von *broms. Kali*, welches als isomorph mit dem *broms. Natron* angegeben wird, sich wie gewöhnliche doppelbrechende Körper verhielten. Ferner, daß Krystalle von *jods. Ammoniak* auf das polarisirte Licht wirken. Die durchsichtigeren Theile stellen das bei gekreuzten Polarisations Ebenen ausgelöschte Licht wieder her, wenn vier Würfelflächen parallel jenen Ebenen liegen. Bei 45° Drehung des Krystalls wird das Feld wieder dunkel. Das *Bromkalium* zeigte eine starke Wirkung auf das polarisirte Licht, so daß man die Schwingungen der beiden Strahlen parallel den Diagonalebene des Würfels anzunehmen hat.

Auflösungen der oben genannten regulären und doch circularpolarisirenden Substanzen zeigten keine Spur von Circularpolarisation (1), so daß man hieraus schliessen muß, daß diese Körper sich nicht indifferent im Wasser lösen,

(1) Von Biot, welcher eine Relation der Resultate Marbach's mitgetheilt hat (Ann. ch. phys. [3] XLIV, 41; Compt. rend. XL, 793; Instit. 1855, 130), ist die obige Thatsache bestätigt worden (Ann. ch. phys. [3] XLIV, 48; Compt. rend. XL, 798; Instit. 1855, 131; Arch. ph. nat. XXIX, 54).

Optische  
Eigenschaf-  
ten regulärer  
Krystalle.

sondern mit einem Theil desselben Verbindungen von neuem chemischem Character eingehen. Auch an chlor. Natron in heißem Flusse beobachtete Marbach keine Circularpolarisation.

Der genannte Forscher ist der Ansicht, daß bei manchen der genannten Körper, wie z. B. beim salpeters. Strontian, die Circularpolarisation eigentlich vorhanden und nur durch die *polarisation lamellaire* verdeckt sei; diese letztere schien ihm von der isophanen Masse der Krystalle eingelegten doppelbrechenden Schichten, zum Theil erzeugt durch bei dem Act der Krystallisation eintretende eigenthümliche Spannungen, herzurühren.

Doppel-  
brechendes  
Prisma mit  
vier Bildern.

Wenn ein doppelbrechendes Prisma so geschliffen ist, daß die eine brechende Fläche parallel, die brechende Kante aber schief zur optischen Axe gerichtet ist, so sind die Schwingungsrichtungen in den beiden gebrochenen Strahlen zwar wie immer rechtwinkelig gegen einander, aber beide schief zur brechenden Kante geneigt. Verbindet man mit jenem Prisma ein anderes in der gewöhnlichen Lage, bei welchem also beide brechende Flächen, also auch die brechende Kante der optischen Axe, parallel liegen, so wird jeder der beiden Strahlen des ersten Prisma vom zweiten abermals gespalten, und man erhält vier Bilder des leuchtenden Punctes in gerader Linie; H. Soleil (1), welcher die beschriebene Combination für Arago ausgeführt hatte, beschreibt nun eine andere Anordnung des Apparates zu gleichem Zwecke. In einem ersten Quarzprisma ist die Eintrittsfläche der optischen Axe parallel, die brechende Kante bildet einen Winkel von  $45^\circ$  mit derselben; bei dem zweiten Quarzprisma ist die brechende Kante rechtwinkelig gegen die Axe gestellt, die Austrittsfläche bildet einen Winkel von  $45^\circ$ . Dieses Doppelprisma giebt wie das Arago'sche vier Bilder in gerader Linie. Blickt man durch die Eintrittsflächen des ersten Prisma, so sind die Schwingungen

(1) Compt. rend. XLI, 408; Instit. 1855, 314.

in den beiden Bildern rechts, so wie die in beiden Bildern links, einander parallel und bilden mit der brechenden Kante Winkel von  $45^\circ$ , in der Art, daß die Schwingungen der rechtaliegenden Bilder auf denjenigen der linksliegenden rechtwinkelig stehen. Blickt man dagegen durch die Austrittsfläche des zweiten Prisma, so stehen die Schwingungen je zweier neben einander liegender Bilder rechtwinkelig auf einander und abwechselnd parallel und rechtwinkelig zur brechenden Kante.

Doppelbrechendes Prisma mit vier Bildern.

H. Soleil (1) hat vorgeschlagen, anstatt des Rochon'schen Fernrohrs, in welchem das Doppelspathprisma im Innern angebracht ist, gewöhnliche Fernröhren in Distanzmesser dadurch zu verwandeln, daß man ein doppelbrechendes Prisma vor dem Objectivglas anbringt. Prismen, in welchen die Winkel der Doppelbrechung  $34' 24''$  und  $3' 25''$  sind, fassen gerade 1 Centimeter oder 1 Millimeter auf 1 Meter Entfernung. Man hat daher, um Distanzen zu messen, einen Gegenstand von bekannter Gröfse zu wählen, dessen beide Bilder im Fernrohre unmittelbar an einander stoßend erblickt werden, und dann jene bekannte Gröfse mit 100 oder 1000 zu vervielfachen. Soleil verbreitet sich über die Vorzüge, welche dieses Instrument vor dem Rochon'schen Distanzmesser haben soll.

Distanzmesser.

Das bereits in einer früheren Mittheilung (2) seiner Einrichtung und Anwendung nach beschriebene Polariscope von Bravais ist nun von demselben (3) in einer ausführlicheren Abhandlung nochmals behandelt worden. Es wird jedoch genügen, auf unsere früheren Mittheilungen zu verweisen.

Polariscop.

H. Soleil (4) beschreibt ein Verfahren, eine Bergkrystallplatte auf den Parallelismus der Flächen mit der

Optische Eigenschaft des Bergkrystalls.

(1) Compt. rend. XL, 484; Instit. 1855, 89. — (2) Jahresber. f. 1851, 160. — (3) Ann. ch. phys. [3] XLIII, 129; Pogg. Ann. XCVI, 395. — (4) Compt. rend. XLI, 669; Instit. 1855, 378; Pogg. Ann. XCVII, 155.

Optische  
Eigenschaf-  
ten des Berg-  
krystalls.

optischen Axe zu prüfen. Man legt auf den unteren Spiegel des Nörrenberg'schen Apparats ein Glimmerblatt von  $\frac{1}{4}$  Wellenlänge Gangunterschied so, daß die Ebene der optischen Axen entweder parallel oder rechtwinkelig zur Schwingungsrichtung des Lichtes steht; auf dieses dann die Quarzplatte so, daß die Axe einen Winkel von  $45^\circ$  mit der Ebene der Axen im Glimmer bildet. Das Feld des Analysators erscheint dann gleichmäßig tief blau gefärbt. Schiebt man nun eine Loupe ein, so muß, wenn die Flächen der Quarzplatte mit der optischen Axe genau parallel sind, der gleichmäßig blaue Ton fortbestehen. Im entgegengesetzten Falle sieht man einen schwarzen Streifen zur Seite begrenzt von farbigen, welche rechtwinkelig zur Axe gerichtet sind. Diese Fransen sind um so zahlreicher und um so enger gestellt, je größer die Abweichung vom Parallelismus ist.

Wenn man anstatt parallelfächiger Platten prismatisch geschliffene dieser Probe unterwirft, so erscheinen die Streifen nicht rechtwinkelig zur Axe, sondern der Kante des Prisma parallel. Wenn eine der prismatischen Flächen der Axe parallel, die andere gegen dieselbe geneigt ist, und man legt die erstere auf die Glimmerplatte, so sieht man die farbigen Streifen parallel der Prismenkante; wenn man dagegen die zweite Fläche mit der Glimmerplatte in Berührung bringt, so sieht man statt der Fransen ein gleichmäßig gefärbtes Feld; es sei denn, daß die Prismenkante mit der optischen Axe parallel wäre, in welchem Falle man in beiden Lagen die Fransen sieht, vorausgesetzt, daß der brechende Winkel des Prisma nur klein ist.

Isochromati-  
sche Curven  
in doppel-  
brechenden  
Krystallen.

Senarmont (1) hat von obigem Experiment Soleil's Veranlassung genommen, die Phasendifferenz der beiden interferirenden Strahlen für einaxige, wie für zweiaxige Krystalle für verschiedene Neigungen gegen die Axen aus der Gleichung der Elasticitätsfläche abzuleiten. Wir be-

(1) Ann. ch. phys. [3] XLVI, 89 (1856).

dauern, daß der Plan dieser Berichte uns verbietet, die Entwicklungen Senarmont's, welche von derselben Eleganz zeugen, mit welcher der genannte Forscher früher (1) die Theorie der doppelten Strahlenbrechung mathematisch entwickelt hatte, hier vollständig wiederzugeben. Im Auszug würden dieselben ihren Reiz verlieren. Ist  $s$  die Dicke einer Platte eines einaxigen Krystalls,  $\vartheta$  die Neigung der Normale ihrer parallelen Flächen gegen die optische Axe,  $\lambda$  die Länge einer Lichtwelle in der Luft,  $L$  der Einfallswinkel,  $\varphi$  der Winkel der Einfallsebene mit dem Hauptschnitte,  $a$  und  $b$  die bekannten Constanten aus der Gleichung der Elasticitätsfläche, welche für einaxige Krystalle die Gestalt

$$(x^2 - b^2) \{x^2 - a^2 + (a^2 - b^2) \cos^2 i'\} = 0$$

annimmt, so ist die Phasendifferenz der beiden interferirenden Strahlen

$$2\pi \frac{s}{\lambda} \frac{(a^2 - b^2) \sin 2\vartheta \sin L \cos \varphi}{b^2 \cos^2 \vartheta + a^2 \sin^2 \vartheta}$$

Bezeichnet  $\Delta$  die Entfernung der Platte von dem Divergenzpunkt der Lichtstrahlen,  $x$  die Abscissen parallel dem Hauptschnitte, so ist bei kleinen Incidenzen  $\sin L \cos \varphi = \frac{x}{\Delta}$  und die isochromatischen Curven sind durch die Gleichung

$$\frac{s}{\lambda} \cdot \frac{(a^2 - b^2) \sin 2\vartheta}{b^2 \cos^2 \vartheta + a^2 \sin^2 \vartheta} \cdot \frac{x}{\Delta} = \pm \frac{k}{4}$$

gegeben, wo  $k$  eine positive oder negative ganze Zahl bedeutet; und wenn, wie in Soleil's Prüfungsversuch,

$\vartheta = \frac{\pi}{2} \pm \tau$ , wo  $\tau$  sehr klein gedacht wird, so geht die

Gleichung in die folgende über :

$$\frac{s}{\lambda} \cdot \frac{a^2 - b^2}{a^2} \cdot 2\tau \cdot \frac{x}{\Delta} = \pm \frac{k}{4}$$

Sie stellt ein System geradeliniger paralleler Fransen dar, rechtwinkelig zum Hauptschnitte. Ihre Breite ist der Gröfse  $\tau$ , d. h. der Neigung der optischen Axe gegen die parallelen Flächen der Platte umgekehrt proportional.

(1) Liouville, Journ. des mathém. pures et appl. VIII (1848).



Isochromatische Curven in doppelbrechenden Krystallen.

Nachdem Senarmont darauf aufmerksam gemacht, daß man bei der Ermittlung der Lichtintensität in verschiedenen Stellen des Systems isochromatischer Curven mit Unrecht die Aenderungen der Amplitude und Schwingungsrichtung außer Acht lasse, welche beim Ein- und Austritt an den Krystallflächen statthaben, geht er zur Berechnung des Phasenunterschiedes der interferirenden Strahlen in zweiaxigen Krystallen über, unter der einzigen Beschränkung, daß die Flächen der Krystallplatten mit den Hauptschnitten der Elasticitätsfläche parallel gedacht werden. Er bestimmt mit Hülfe der für den Phasenunterschied erhaltenen Ausdrücke die Richtung der Axen der cylindrischen und konischen Refraction, und zeigt, wie die Gleichungen der Lemniscaten und hyperbolischen Curven erhalten werden, welche man im polarisirten Lichte an zweiaxigen Krystallen unter gewissen Neigungen gegen die Axen beobachtet.

Farben gekühlter Glimmer.

W. Rollmann (1) bespricht die Farbenerscheinungen, welche man an gekühlten Gläsern auch ohne Polarisationsapparat unter gewissen Neigungswinkeln wahrnimmt; so z. B. wenn man aus dem Nörrenberg'schen Apparat die polarisirende und analysirende Vorrichtung entfernt und die gekühlte Platte unter etwa  $35^\circ$  Neigungswinkel in demselben anbringt. Die Platte ist dann zugleich Polarisator, Object und Zerleger.

Doppelbrechende Krystalle.

Herapath (2) hat einige Angaben über den optischen Character des von ihm entdeckten schwefels. Jodchinins oder »Herapathits« gemacht, welche indessen außer bereits Bekanntem wenig Bestimmtes enthalten. Er erhielt zwei Arten von Prismen, deren eine Lichtschwingungen parallel mit der Längenrichtung, die andere solche Schwingungen rechtwinkelig zur Längenrichtung oder Prismenaxe durchliefs. Beide sind übrigens krystallographisch gleichgebildete

(1) Pogg. Ann. XCIV, 473. — (2) Phil. Mag. [4] IX, 366.

rhombische Prismen, in optischer Beziehung positive Krystalle. Desgleichen beschreibt Herapath (1) die optischen Eigenschaften einer neu von ihm dargestellten Verbindung von Jod mit Strychnin.

Doppel-  
brechende  
Krystalle.

Haidinger (2) hat der Wiener Academie angezeigt, daß er von Nörrenberg zwei Herapathitzangen erhalten, jede aus einem Plattenpaare mit kreisförmiger Lichtöffnung von  $2\frac{1}{2}$  Linien Durchmesser bestehend. Jede einzelne Platte färbt das Licht nur ganz schwach grünlichweiß; zwei gekreuzte Platten dagegen färben es dunkelroth. — Der genannte Forscher theilte ferner mit, daß Nörrenberg den optischen Character sowohl des Magnesium-Platincyanürs, als des Baryum-Platincyanürs als positiv bestimmt habe. Es stimmt dies mit dem Babinet'schen Gesetze überein, insofern bei dem ersteren Salze das dem außerordentlichen Strahle angehörige Carminroth stärker absorbirt ist, als das dem ordentlichen Strahle angehörige Carmoisinroth. Der stärker gebrochene Strahl ist auch der stärker absorbirte.

Ferner theilt Haidinger (3) mit, daß das von Hauer dargestellte essigs. Cadmiumoxyd sehr annähernd der in optischer Beziehung äußerst schätzenswerthen Bedingung genüge, den einen Strahl größtentheils, den andern nur wenig, aber beide *durch das ganze Spectrum gleichmäßig, also ohne merkliche Färbung* zu absorbiren. Der genannte Forscher giebt die Helligkeitsverhältnisse der Doppelbilder in Richtung der drei Elasticitätsachsen näher an.

Die optischen Verhältnisse bezüglich der Durchsichtigkeit und des Pleochroismus sind von Haidinger für das essigs. Manganoxydul (4), den Augit (5) und Amphibol (6) angegeben worden.

(1) Phil. Mag. [4] X, 454. — (2) Wien. Acad. Ber. XV, 82. —

(3) Wien. Acad. Ber. XVI, 131. — (4) Wien. Acad. Ber. XVI, 145. —

(5) Wien. Acad. Ber. XVII, 461. — (6) Wien. Acad. Ber. XVII, 462.

Doppel-  
brechende  
Krystalle.

J. Müller (1) hat den Pleochroismus des schwefels. Kobaltoxydammoniaks untersucht und gefunden, daß dieses Salz, durch die schiefen Endflächen (OP) betrachtet, eine gelblichrothe, durch die Seitenflächen ( $\infty P$ ) der schiefen rhombischen Säule gesehen, eine violettrothe Färbung zeigt. Mit der dichroscopischen Loupe zerlegt sich die erstere Färbung in *Weingelb* und *Rothgelb*, die Schwingungen der ersteren Strahlen mit der Brachydiagonale, diejenigen der letzteren mit der Makrodiagonale parallel. Die Farbe der Seitenflächen wird mit der dichroscopischen Loupe in zwei stärker contrastirende Töne, nämlich *Rothgelb* und *Röthlichviolett* zerlegt. Die Schwingungen der letzteren Farbe sind der Säulenaxe parallel gerichtet. — Das mit dem vorigen isomorphe Nickelsalz zeigt keinen Pleochroismus; eben so wenig das schwefels. Kobaltoxydul.

Kreisförmige  
Polarisation.

H. Soleil (2) führt an, daß er zum Behufe der Versuche mit kreisförmig polarisirtem Lichte die Fresnel'schen Parallelopipeda durch Glimmerblättchen ersetzt habe, in welchen die beiden durchgehenden Strahlen eine Viertelwellenlänge Gangunterschied annehmen. Das eine Glimmerblättchen ist fest, das andere kann um  $90^\circ$  gedreht werden. Der Apparat, sowie die damit angestellten Versuche, dürften übrigens längst jedem Optiker bekannt sein. Wenn eine Platte eines zweiaxigen Krystalls zwischen die gekreuzten Glimmerplatten gelegt wird, so verändert sich das Ringsystem, wenn man den Analysator zur Rechten dreht. Soleil sah die Ringe unter diesen Umständen sich erweitern bei dem Schwerspath und Topas; dagegen sich zusammenziehen bei dem Borax, dem Arragonit, dem kohlens. Bleioxyd, dem Diopsid, dem Gyps, dem Glimmer und dem Salpeter.

(1) Pogg. Ann. XCVI, 840. — (2) Compt. rend. XL, 1058; Instit. 1855, 166; Pogg. Ann. XCVII, 152.

Listing (1) hat eine optische Bestimmung des Harnzuckers im diabetischen Urin vorgenommen und es dabei vortheilhaft gefunden, anstatt der Beobachtung der Uebergangsfarbe, das Verschwinden der parallelen Interferenzstreifen im Savart'schen Polariscop als Mittel zur Messung des Drehungswinkels der Schwingungsebene zu gebrauchen. Die Berechnung des Procentgehaltes an Zucker geschieht bekanntlich nach der Gleichung

$$p = C \frac{\alpha}{l},$$

wo  $\alpha$  den gedachten Drehungswinkel,  $l$  die Länge der flüssigen Säule und  $C$  eine Constante bezeichnet, welche Biot für den Harnzucker = 2176, Clerget = 1905,7 fand. Aus der Vergleichung der optischen mit der von Wicke (2) mittelst der Methode der Gährung vorgenommenen Bestimmung des Zuckergehaltes glaubte Listing die Constante  $C = 1768,0$  entnehmen zu müssen. Die Berücksichtigung einer Correction wegen der von der vorgelegten Schwefelsäure aufgenommenen Feuchtigkeit gab jedoch der Constante den von Clerget gefundenen Werth wieder. Die Biot'sche Zahl hält Listing entschieden für zu groß.

Biot hatte im Jahre 1806 mit Arago Beobachtungen über die Brechkraft der atmosphärischen Luft bei niedriger Temperatur, im Jahr 1807 allein noch eine zweite Reihe von Beobachtungen bei höherer Temperatur angestellt, und diese Beobachtungen waren mit dem Ausdehnungscoefficienten  $\frac{1}{541,2}$  für Quecksilber und 0,00375 für Luft reducirt worden. Auf Veranlassung Biot's hat Caillet (3) die Reduction beider Beobachtungsreihen mit den Coefficienten  $\frac{1}{533,0}$  für Quecksilber und 0,003665 für Luft neuerdings ausgeführt und als mittlere Resultate folgende Werthe für das Brechungsvermögen der Luft bei 0° und 760<sup>mm</sup> Druck erhalten :

Optische  
Zuckerprobe.

Optik der  
Atmosphäre.  
Brechkraft  
der atmosphärischen  
Luft.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 98. 101. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 87. 100. — (3) Compt. rend. XL, 82; Instit. 1855, 80.

Brechkraft  
der atmo-  
sphärischen  
Luft.

Aus der ersten Reihe . . .	0,0005888748
Aus der zweiten Reihe . . .	0,0005872786
Mittel	0,0005878267

während Delambre's von Laplace adoptirter Werth gleich 0,000588094 war. Der Unterschied ist völlig unerheblich, wie sich deutlich zeigt, wenn man die atmosphärische Refraction für 45° Zenithdistanz mittelst beider Werthe nach der Laplace'schen Formel berechnet. Es ergibt sich die Refraction :

	bei 0°	bei 10°
mit Biot's Coëfficient . . .	60'',472	58'',87
mit Delambre's Coëfficient . . .	60 ,500	58 ,86 (Ivory)

Dispersion  
des Lichtes  
in der  
Atmosphäre.

Montigny (1) hat beobachtet, daß Sonne und Mond beim Auf- und Untergehen am oberen Rand einen blauen, am unteren einen rothen Saum zeigen, eine Folge der Dispersion in der Atmosphäre. Ein durch die Mitte der farbigen Bogen gezogener Durchmesser stand nicht vertical, sondern neigte das obere Ende bei Sonnenaufgang nach Süden, bei Sonnenuntergang nach Norden. Die Fixsterne, welche nahe am Horizonte stehen, geben ein kleines Farbenspectrum, dessen Länge von mehreren Astronomen gemessen worden ist. Montigny leitet aus diesen Messungen die folgenden Brechungscoëfficienten der atmosphärischen Luft für verschiedene Farbenstrahlen ab :

Mittleres Roth . . .	1,00029242
Gelb . . .	1,00029488
Blaugrün . . .	1,00029580
Aeußerstes Blau . . .	1,00029654

Mit diesen Coëfficienten ergab sich eine gute Uebereinstimmung zwischen der Beobachtung und Berechnung der totalen Länge der Sternspectren :

Zenithdistanz	87°13'35'',6	86°39'2'',0	86°35'59'',1	86°11'53'',6
Beobachtete Länge	11'',26	11'',05	10'',82	8'',25
Berechnete Länge	11 ,22	10 ,48	10 ,81	9 ,75

Und für die Zenithdistanzen von 10 zu 10 Grad ergeben sich folgende Längen der Sternspectra :

(1) Instit. 1855, 83 ; vgl. Jahresber. f. 1854, 176.

Zenithdistanz .	90°	80°	70°	60°	50°	40°
Länge .	28",9	4",7	2",3	1",4	1",0	0",7

Biot (1) hat mit der rühmlichen Sorgfalt und Beharrlichkeit, welche diesen Physiker auszeichnet, eine Analyse der Arbeiten von Ivory (2) und Bessel (3) über atmosphärische Strahlenbrechung vorgenommen, um zu entscheiden, welches Zutrauen den auf diese Arbeiten gegründeten Refractionstabeln, im Vergleich zu den von Laplace gegebenen, zu schenken sei. Da bis zu einer Zenithdistanz von 80° die Refractionen von der Brechkraft und der Spannung der Luft am Beobachtungsorte allein bedingt und von den noch keineswegs festgestellten Gesetzen der Abnahme dieser Elemente mit zunehmender Höhe unabhängig sind, so würden die von den genannten Astronomen gegebenen Tafeln innerhalb dieser Grenzen keine Verschiedenheit enthalten können, wenn bei ihnen nicht das Bestreben obgewaltet hätte, sämtliche Refractionen bis zum Horizont auf dem Grunde theoretischer Betrachtungen aus einer einzigen Formel herzuleiten. Laplace hat nach dem Vorgange von Kramp (4) bereits die allgemein gültige Refractionformel entwickelt, allein seine, sowie die von den übrigen Forschern berechneten Werthe können für die Zenithdistanzen zwischen 80° und 90° nur für einen mittleren, ideellen Zustand der Atmosphäre Gültigkeit haben, und die wirklichen Refractionen müssen um die berechneten Mittelwerthe, vermöge der Störungen, welche die Lichtstrahlen auf ihrer langen, durch der Erde benachbarte Luftschichten gehenden Bahn oft in großen Entfernungen vom Beobachtungsorte erleiden, beträchtlich schwanken, und es giebt zur Zeit kein Mittel, den Werth solcher Störungen irgendwie in

Theorie der  
atmosphäri-  
schen Strah-  
lenbrechung.

(1) Compt. rend. XL, 83. 145. 386. 498; ein Resumé seiner Arbeit giebt Biot Compt. rend. XL, 597. — (2) Phil. Trans. 1823 u. 1838. — (3) Fundamenta astronomiae, caput IV; vgl. Tabulae Regiomontanae desselben Verfassers. — (4) Kramp, Analyse des réfractions astronomiques et terrestres.

Theorie der  
atmosphäri-  
schen Strah-  
lenbrechung.

Rechnung zu nehmen. Laplace begnügte sich, die dritte, durch die Brechkraft und den Luftdruck am Beobachtungsorte noch nicht festgestellte Constante der allgemeinen Refractionsformel so zu bestimmen, daß diese Formel den Werth der Horizontalrefraction in Uebereinstimmung mit dem aus zahlreichen Beobachtungen festgestellten Mittel ergibt, während Ivory und Bessel es vorzogen, eine hypothetische Constitution der Atmosphäre selbst, natürlich für einen mittleren Gleichgewichtszustand derselben, zu Grunde zu legen. Biot giebt nun als Resultat seiner ausführlichen Analyse, auf welche hier im Einzelnen einzugehen uns der Raum nicht gestattet, an, daß Ivory den anfänglich gemachten Voraussetzungen über die Constitution der Atmosphäre im Verlaufe seiner Entwicklungen keineswegs treu geblieben, vielmehr auch wieder zu empirischer Bestimmung der Coëfficienten gegriffen habe, so daß er in keiner Weise mehr leiste, als durch die Arbeit von Laplace bereits geschehen sei. Bezüglich der Entwicklungen von Bessel bemerkt Biot, daß das Bestreben, alle Refractionen bis zum Horizont aus einer einzigen, für einen hypothetischen Zustand der Atmosphäre abgeleiteten Formel zu berechnen, diesen Forscher verleitet habe, nicht nur die dritte Constante der Refractionsformel seiner Hypothese anzupassen, sondern auch den Bestand der von der Brechkraft der Luft am Beobachtungsorte offenbar allein abhängigen Constante anzutasten und für dieselbe, unter Zuziehung von zahlreichen, bis zum Horizonte herabgehenden Beobachtungen, einen wahrscheinlichsten Mittelwerth abzuleiten, welcher aber die Refractionen zwischen  $0^\circ$  und  $80^\circ$  Zenithdistanz zu klein gebe. Die Abweichungen sind indessen so unbedeutend, wie die folgende Zusammenstellung zeigt :

Zenithdistanz		45°	60°	75°	80°
t = 0°	Laplace :	60'',501	104'',561	222'',710	332'',344
	Bessel :	60 ,296	104 ,200	221 ,830	330 ,944
	Unterschied :	— 0'',205	— 0'',361	— 0'',880	— 1'',400

daß es wohl nicht ganz gerechtfertigt sein dürfte, in der

Bessel'schen Behandlung des Refractionsproblems mit Biot keinen Fortschritt erblicken zu wollen.

Theorie der  
atmosphäri-  
schen Strah-  
lenbrechung.

Am Schlusse seiner Arbeit deutet Biot an, durch welche Methode der Beobachtungen man zur Kenntniß der Refractionen für grössere Zenithdistanzen als  $80^\circ$ , sowohl ihrer mittleren Werthe, als der etwaigen periodischen Abweichungen von diesen letzteren, gelangen könne.

Bayer (1) hat eine sehr klare Entwicklung der Formeln für die Strahlenbrechung in der Atmosphäre gegeben, und Betrachtungen über die Grenze, Höhe und Temperatur der Atmosphäre daran geknüpft. Die Höhe der Atmosphäre findet er = 26989 Toisen, während Arago aus der Dämmerung sie = 30228 Toisen bestimmt hatte.

Arago hat bekanntlich das Flimmern der Fixsterne aus der Interferenz von Strahlen erklärt, welche, vermöge der unruhigen und dishomogenen Beschaffenheit der Atmosphäre, auf verschiedenem Wege, also mit einem Gangunterschiede in's Auge des Beobachters gelangen. Aus dieser Hypothese erklärt sich vollkommen der momentane Farbenwechsel beim Flimmern, und der besondere Umstand, daß die brechbareren Strahlen häufiger zu fehlen scheinen, als die rothen und rothgelben. Montigny (2) glaubt dagegen einer andern Erklärung den Vorzug geben zu müssen. Er glaubt, daß das Intermittiren des Glanzes durch totale Reflexion an dünneren Luftmassen, welche zuweilen in den Weg der Strahlen treten, bedingt sei. Da vermöge der Dispersion des Lichtes in der Atmosphäre die verschieden brechbaren Strahlen, welche im Auge des Beobachters das weiße Lichtbild des Sternes formiren, verschiedene Bahnen beschrieben haben, Bahnen, welche in gröfserer Entfernung vom Auge des Beobachters sehr merklich aus einander weichen, so erklärt Montigny den Farbenwechsel beim Flimmern aus partieller Abwendung der Strahlenmasse durch

Flimmern der  
Fixsterne.

(1) Astronom. Nachrichten XLI, 805 (Nr. 980 u. 981). — (2) Instit. 1855, 399.



Flimmern  
der Fixsterne.

totale Reflexion, da dünnere Luftmassen die Bahn eines Farbenstrahles durchziehen können, ohne diejenigen eines andern zu treffen. Da aber die brechbareren Strahlen bekanntlich den gröfseren Theil des Spectrums ausmachen, so erklärt Montigny hieraus das vorzugsweise Verschwinden dieser, also den vorzugsweise auftretenden Wechsel des weissen Lichtes in Roth oder Rothgelb. Plateau, welcher über Montigny's Arbeit der belgischen Academie Bericht erstattet hat, deutet eine experimentelle Methode an, um zwischen Arago's und Montigny's Theorie zu entscheiden. Bei den Sternen in der Nähe des Zeniths kann nach der letzteren Theorie wohl noch ein Flimmern, aber wegen des Fehlens der Dispersion kein merklicher Farbenwechsel stattfinden; dieser mufs dagegen besonders merklich bei Sternen in der Nähe des Horizontes hervortreten. Arago's Theorie läfst auch im Zenith selbst noch Farbenwechsel beim Flimmern zu, wenn auch die ganze Erscheinung mit geringerer Stärke auftreten mufs, als in der Nähe des Horizontes.

B. Donati (1) hat eine Relation der Erklärungen Arago's und Montigny's für das Fixsternflimmern gegeben und dieselbe mit einigen eigenen Bemerkungen begleitet. Insbesondere theilt er mit, dafs er Flimmern mit Farbenwechsel niemals in der Nähe des Zeniths beobachtet habe, und beschreibt einen Versuch, die Erscheinung des weissen und farbigen Flimmerns nachzuahmen. Eine glänzende Metallkugel giebt in grofser Entfernung einen weissen Lichtpunct, ein in der Nähe der Kugel angebrachtes Prisma sendet ausserdem dem Beobachter noch ein Farbenbild desselben Punctes zu. Da aber das Auge nur in Einen der divergirenden Farbenstrahlen taucht, so sieht es ausser dem weissen noch einen einfarbigen Lichtpunct. Donati führt nun an, dafs er in Folge der Bewegungen der Luft zwar beide Puncte flimmern sah, aber Far-

(1) Cimento II, 336.

benwechsel nur bei dem farbigen, niemals bei dem weissen Punkte wahrnahm. Er schliesst hieraus, dass das farbige Flimmern wohl eher auf der atmosphärischen Dispersion, als auf der Interferenz beruhen möge. Uebrigens stimmt Donati der Ansicht Montigny's, wonach die Intensitätsänderungen durch theilweise Abwendung des Lichtes durch totale Reflexion entstehen sollen, nicht bei, sondern sucht die Ursache jener Erscheinung in dem Vorüberziehen von Luftschichten von wechselnder Durchsichtigkeit. Träte in der That die totale Reflexion unter den angeführten Umständen ein, so müßten nach Donati's Meinung öfter Doppelbilder der Sterne, ähnlich wie bei den terrestrischen Luftspiegelungen, zu sehen sein.

Flimmern der Fixsterne.

Mossotti (1) hat, mit Rücksicht auf die von Montigny gegebene Erklärung des Flimmerns, aus den bekannten Grundgleichungen der atmosphärischen Refraction abgeleitet, wie weit die Farbenstrahlen eines Sternes auseinanderweichen. Er legte dabei Struve's Beobachtung von  $\alpha$  *Piscis*, in  $88^{\circ}33'$  Zenithdistanz, zu Grunde, welche ein durch die Dispersion in verticalem Sinne auf  $22''$  verlängertes Bild ergab, während das horizontale nur  $8''$  scheinbaren Durchmesser hatte. Mossotti fand, dass der äusserste rothe und der äusserste violette Strahl von solchen weissen Strahlen in's Auge gesendet werden, welche ausserhalb der Atmosphäre parallel in einem Abstände von  $8^m,79$  verlaufen. Der Abstand dieser Strahlen wird hiernach in einer Höhe, in welcher noch einflussreiche atmosphärische Störungen denkbar sind, allerdings sehr gering.

Aeltere Beobachtungen über vorzüglich starke Intensität des Zodiacallichtes in niederen Breiten und grösserer Höhe über der Meeresfläche wurden von Humboldt (2) mitgetheilt.

Zodiacallicht.

(1) *Cimento* II, 344. — (2) *Berl. Acad. Ber.* 1855, 517; *Pogg. Ann.* XCVII, 138; *Compt. rend.* XLI, 613; *Arch. ph. nat.* XXX, 227.

Luftspiege-  
lung.

Von Parès (1) sind Beobachtungen von Luftspiegelungen mit interessantem Detail mitgetheilt worden. Bigourdan (2) beschreibt Luftspiegelungen, welche nach seiner Angabe constant in Paris beobachtet werden können.

Desgleichen sind von Capocci (3) Luftspiegelungen und verwandte Phänomene beschrieben worden, welche er in der Nähe von Neapel beobachtete.

Physiologi-  
sche Optik.  
Hof um Ker-  
senflammen,  
den Mond u.a.

H. Meyer (4) hat Beobachtungen über den die Flamme eines Lichtes umgebenden Hof und Betrachtungen über die physikalische Erklärung dieses Phänomens mitgetheilt. Denselben Hof giebt Meyer an bei ganz heiterem Himmel auch um den Mond wahrgenommen zu haben; jedenfalls beziehen sich seine Mittheilungen nicht auf solche Höfe, welche durch eine besondere Beschaffenheit der Atmosphäre, durch Dunstbläschen bedingt sind, sondern auf solche, deren Entstehung aus der Organisation der Augenmedien abzuleiten ist. Meyer scheint übrigens, obgleich er ältere Literatur über diesen Gegenstand (5) beibringt, übersehen zu haben, daß derselbe neuerdings von Beer (6) zur Sprache gebracht worden ist. Meyer hat zwar mehr farbige Ringe unterschieden, als der letztgenannte Physiker; seine Messungen der scheinbaren Durchmesser schwanken aber beträchtlich um die besser übereinstimmenden Resultate, welche Beer mit einigen Andern gewonnen hatte. Es wird nicht erforderlich sein, Meyer in den Betrachtungen zu folgen, welche zeigen sollen, daß nicht die Brechung und Lichtzerstreuung in Tröpfchen der Thränenfeuchtigkeit Ursache des Phänomens sein können, da von Beer (7) schon Beweise für die Entstehung durch Beugung beigebracht worden

(1) Compt. rend. XLI, 87; Instit. 1855, 256. — (2) Compt. rend. XLI, 541; Instit. 1855, 345. — (3) Cimento II, 329. — (4) Pogg. Ann. XCVI, 235. — (5) Phil. Trans. 1796, 259; Gehler's phys. Wörterb., V; Pogg. Ann. XXVII, 480; LXXXII, 129 u. XCII, 324. — (6) Jahresber. f. 1851, 187; f. 1853, 222. — (7) Pogg. Ann. LXXXIV, 518; vgl. auch Priestley's Geschichte der Optik, übersetzt von Klügel, S. 440.

sind. Ob die faserige Structur der Linse, wie Beer vermuthet, oder das eigenthümliche, die Hornhaut durchziehende Netzwerk, welches erst neuerdings genauer untersucht und als aus Röhrchen bestehend erkannt worden ist, die beugende Wirkung äufsert, ist noch nicht ausgemacht. Es ist übrigens leicht möglich, daß die von verschiedenen Beobachtern so abweichend gefundenen scheinbaren Durchmesser der Lichtringe auf individuellen Structurverschiedenheiten beruhen. Aber so groß sind diese Ungleichheiten bei Weitem nicht, als bei dem bekannten Mondhofs, dessen Größe von der Feinheit der Dunstbläschen in der Atmosphäre abhängt.

Meyer erklärt die geringe Empfindlichkeit der Netzhaut in der Nähe des Kerzenbildes aus der abschwächenden Wirkung des gebeugten Lichtes. Wie er auch die Entstehung der Löwe'schen Ringe auf die nämliche Ursache zurückführen will, ist uns nicht vollkommen klar geworden.

H. Meyer (1) hat zu zwei früher in diesen Berichten (2) erwähnten Abhandlungen Zusätze publicirt. Der eine betrifft die sphärische Aberration im Auge, welche durch in's Gebiet der Irradiationerscheinungen gehörige Phänomene noch näher erwiesen werden soll. Der zweite handelt von den hellen Streifen, welche man beim directen Betrachten einer Lichtquelle wahrnimmt, wenn man das Augenlid vor die Pupille herabsenkt. Meyer ist der Ansicht, daß diese Streifen nicht allein durch das an der Thränenfeuchtigkeit des Augenlids reflectirte Licht, sondern auch durch Beugung der reflectirten Strahlen am Rande der Iris entstehen. Bestimmte Belege für diese Ansicht werden jedoch nicht angeführt.

Von Jago (3) sind Bemerkungen über die Physiologie des Sehens mitgetheilt worden.

(1) Pogg. Ann. XCVI, 608 u. 607. — (2) Jahresber. f. 1853, 221 u. 223. — (3) Phil. Mag. [4] IX, 305; X, 55; Instit. 1855, 222.

Hof um Kerzenflammen, den Mond u. s.

Sphärische Aberration u. Beugungerscheinungen am menschlichen Auge.

Physiologie des Gesichtes sinnes.

Physiologie  
des Gesichts-  
sinnes.

Von den in dem vorjährigen Jahresberichte (1) erwähnten physiologischen Studien von Czermak sind Fortsetzungen (2) erschienen, welche theilweise die Physiologie des Gesichtssinnes behandeln. Bekanntlich ist nach Czermak das Auge in jedem Augenblick nicht für irgend einen bestimmten Punct, sondern für eine durch Nahpunct und Fernpunct begrenzte Sehlinie angepasst, welche diesseits des Nahepunctes, nach dem Auge hin, und jenseits des Fernpunctes, von dem Auge weg, in spitze Kegel, deren Querschnitte die Abweichungskreise repräsentiren, auseinandergeht. Czermak macht nun darauf aufmerksam, dass nach A. Fick's Beobachtung, nach welcher dem verticalen Meridianschnitt des Auges eine andere Sehweite als dem horizontalen zukommt, jene Kegel mit elliptischer Basis gedacht werden müssen. — Für das seitlich indirecte Sehen verwandeln sich, vermöge des geringeren dabei herrschenden Unterscheidungsvermögens, die Kegel immer mehr in solche mit kreisförmiger Basis, die Sehlinie wird weniger scharf, bis sie endlich mit den Kegeln in einen Cylinder verschmilzt.

Czermak bespricht ferner die Momente, welche bei der Schätzung der Entfernung mitwirken, und macht darauf aufmerksam, dass ausser den anerkannten Einflüssen der Accommodationsanstrengung und der Convergenz der Sehachsen auch die Lichtstärke und die Grösse der Zerstreuungskreise nicht unmerklich mitwirken. Bezüglich letzterer gelte der Satz: Ein diesseits des Accommodationspunctes befindlicher Gegenstand wird um so näher, ein jenseits des Accommodationspunctes liegender Gegenstand wird um so entfernter erscheinen, je grösser die Zerstreuungskreise sind, welche an ihm wahrgenommen werden. Bezüglich der Lichtstärke erklärt Czermak die Ansicht Ludwig's, wonach dieses Moment nur jenseits der deutlichen Sehweite,

(1) Jahresber. f. 1854, 185. — (2) Wien. Acad. Ber. XV, 425; XVII, 563.

da, wo die Gegenstände mit fast parallelen Strahlen aufgefaßt werden, Einfluß auf die Schätzung der Entfernung gewinne, für nicht gegründet, da in Gemälden, welche in der deutlichen Sehweite betrachtet werden, gerade durch die Lichtvertheilung der Eindruck körperlicher Formen hervorgebracht werde und Aehnliches nach Cramer's (1) Beobachtung auch bei stereoscopischen Versuchen sich herausstelle.

Wenn man einen Gegenstand nahe an das Auge bringt, während dieses für die Ferne accommodirt ist, und dann zwischen Gegenstand und Auge ein Kartenblatt mit punctförmigem Diaphragma schiebt, so erscheint der Gegenstand vergrößert. Schiebt man nun das Diaphragma auf der Sehaxe hin und her, so bemerkt man, daß die Vergrößerung merklich zu- oder abnimmt, je nachdem das Kartenblatt sich vom Auge entfernt oder demselben sich nähert. Der Gegenstand scheint mit der wachsenden Vergrößerung zugleich gegen das Kartenblatt heranzutreten, bei abnehmender Vergrößerung aber zurückzuweichen. Hier sind es wesentlich die Lichtstärke (welche beim Entfernen des Diaphragma's vom Auge zu-, nicht abnimmt, wie Czermak meint) und die Zerstreuungskreise, welche das Urtheil bezüglich der Größe und Entfernung bestimmen.

In dem Abschnitte über den Zusammenhang zwischen der Convergenz der Augenaxen und dem Accommodationszustand sucht Czermak eine größere Anzahl von Erscheinungen auf das Princip einer instinctiven Tendenz, deutlich und einfach zu sehen, zurückzuführen. Auch auf die Abschnitte, worin der Verfasser die in verticaler Richtung auseinander tretenden Doppelbilder (2) (welche dann entstehen, wenn die beiden Sehaxen merklich ungleiche Neigung gegen den Horizont haben) und die unempfindliche Stelle der Retina bespricht, gehen wir hier nicht näher ein.

(1) Bijdrage tot de Verklaring der zoogenaamde Irradiatie Verchynselen. Nederl. Lancet, 1854. — (2) Vgl. diesen Jahresber. S. 167.

Physiologie  
des Gesicht-  
sinnes.

Für die schon im vorjährigen Berichte (1) erwähnte Modification des Scheiner'schen Versuchs (mit verschiedenfarbigen Diaphragmen) hat Czermak einen sehr bequemen Apparat construirt. Derselbe besteht aus zwei verticalen Kreisscheiben, welche neben einander in gleicher Höhe an einem gemeinschaftlichen Handgriffe befestigt sind, an welchem ausserdem noch an der Stelle, wo die Kreismümfänge sich berühren, ein Blättchen mit den beiden zum Scheiner'schen Versuche nothwendigen Diaphragmen angebracht ist. Am Umfange jeder der beiden Kreisscheiben sind sieben kreisförmige Diaphragmen angebracht, deren eines leer gelassen ist, während die übrigen mit verschiedenfarbigen Gläsern besetzt sind. Man kann durch Drehen der Kreisscheiben beliebige Farbencombinationen vor den beiden Diaphragmen des kleinen Blättchens hervorbringen.

Ferner beschreibt Czermak einen Apparat, in welchem die Effecte der Stampfer'schen Wunderscheibe (Thaumatrope, Phorolyt) und des Stereoscops vereinigt sind. Eine Anzahl stereoscopischer Photographieen in solcher Reihenfolge, daß sie aufeinander folgende Phasen einer nach dem Beobachter hin- oder von diesem abgekehrten Bewegung körperlicher Objecte darstellen, sind auf den Seitenflächen eines vielseitigen, um eine horizontale Axe drehbaren Prismas aufgeklebt. Ein prismatischer Gürtel aus Pappscheiben umschließt das Prisma in einigem Abstände, und jede Pappscheibe enthält eine der Axe des Prismas parallele Spalte von einigen Linien Breite. Wird Prisma sammt Gürtel in Rotation versetzt, nachdem man den die Linsen enthaltenden Theil eines Stereoscops in passender Entfernung von den auf dem inneren Prisma aufgeklebten Zeichnungen angebracht hat, so entsteht der täuschende Effect der Bewegung z. B. einer Pyramide, welche in senkrechter Richtung zur Gesichtsfäche des Beobachters emporzuwachsen oder zusammenzuschrumpfen scheint.

Czermak beschreibt endlich noch einen Versuch zur Demonstration der Chromasie des Auges. Man soll einen 1 bis 2 Linien im Durchmesser haltenden Kreis von etwa 20 Löchelchen mit einer feinen Nadel in ein Kartenblatt stechen und dasselbe gegen einen weifs erleuchteten Hintergrund halten. Je nach der Entfernung vom Auge gehen die gelben oder blauen Farbensäume der durch die Löchelchen gedrunenen Strahlen im Centrum des Kreises zusammen. Eine längere Erörterung, jedoch mehr psychologisch als optisch - physiologischen Inhaltes, widmet Czermak dem Problem des Aufrechtsehens, indem er zugleich die Unzulänglichkeit der von L. Fick (1) gegebenen Erklärung darthut.

Physiologie  
des Gesichts-  
sinnes.

Stellwag (2) hat in einer sehr ausführlichen Abhandlung die Accommodationsfehler des Auges, die Kurzsichtigkeit, Fernsichtigkeit und Uebersichtigkeit behandelt. Unter letzterer versteht er eine solche Einrichtung des Sehapparates, welche selbst die Accommodation für das scharfe Sehen in große Entfernung entweder mit Mühe oder gar nicht herzustellen erlaubt. Ohne dem Gang der meist nur Bekanntes zusammenstellenden Abhandlung zu folgen, heben wir nur einzelne Bemerkungen heraus. Zunächst die Erklärung, welche Stellwag von dem Vorhandensein einer Sehlinie (3) anstatt eines Accommodationspunctes giebt. Ein Punct wird danach scharf gesehen, wenn die Vereinigung der von ihm ins Auge gedrunenen Strahlen innerhalb eines der Netzhautzapfen stattfindet, welche die sogenannte stabförmige Schichte bilden. Da diese nach Köl liker im Grunde des Auges eine Länge von 0'',036 haben, so entspricht dieser die Länge der Accommodationslinie oder natürlichen Sehlinie aufserhalb des Auges, welche mit der deutlichen Sehweite zunimmt. Es wird hierdurch die Nothwendigkeit accommodativer Veränderungen des Auges,

Accommoda-  
tionsfehler  
des Auges.

(1) Jahresber. f. 1854, 181. — (2) Wien. Acad. Ber. XVI, 187. —  
(3) Vgl. Jahresber. f. 1854, 186; diesen Jahresber. S. 162.



Accommodationsfehler  
des Auges.

namentlich bei größerer Entfernung der Objecte, beschränkt. Offenbar muß hiernach das Accommodationsvermögen Kurzsichtiger, auch bei gleicher Fähigkeit der Accommodationsmuskeln, wegen der kleineren natürlichen Sehlinie, scheinbar geringer sein. — Wegen des Vorhandenseins dieser Sehlinie erklärt Stellwag die gebräuchlichen Optometer für unvollkommene Werkzeuge, da es nicht sicher sei, welchen Punct der Sehlinie man bestimme, und man eigentlich zur Characteristik des Auges Nah- und Fernpunct der natürlichen Sehlinie, sowie den Accommodationsumfang kennen müsse. Die erworbenen Augenfehler beruhen nach Stellwag auf einem Nachlassen der Elasticität des Accommodationsmuskels. Die Abnahme der Myopie im Alter besteht nach ihm ausschliesslich in einer Annäherung des Nahepunctes an den Fernpunct, also einer Abnahme der natürlichen Sehlinie.

Nah- u. Fernsichtigkeit.

Jobard (1) theilt mit, daß er zu verschiedenen Zeiten seines Lebens sich ganz nach Belieben Fernsichtigkeit oder Kurzsichtigkeit durch anhaltende Uebung des Auges angewöhnt habe, so daß er bei mehrmaligem Wechsel jeder Unterstützung durch sonstige optische Hilfsmittel habe entbehren können.

Sehen mit zwei Augen.

W. B. Rogers (2) hat eine interessante Untersuchung über das Sehen mit zwei Augen veröffentlicht, in welcher mit anerkennenswerther Gründlichkeit und Klarheit alle beim gewöhnlichen und beim stereoscopischen Sehen einflußreichen Momente behandelt worden sind. Des Zusammenhanges wegen hat Rogers vieles länger Bekannte in seine Abhandlung aufgenommen; da überdies fast sämtliche Erörterungen sich an Figuren knüpfen und nur mit diesen verständlich sind, so müssen wir hier auf einen ausführlicheren Auszug verzichten und uns auf die Angabe derjenigen allgemeineren Resultate beschränken, welche Neues enthalten.

(1) Compt. rend. XL, 1294; Instit. 1855, 309. — (2) Sill. Am. J. [2] XX, 86. 204. 318; in kurzem Ausz. Arch. ph. nat. XXX, 247.

Der erste Theil der Abhandlung erörtert einen wesentlichen Unterschied zwischen dem stereoscopischen und dem gewöhnlichen Sehen. Bei letzterem geht nämlich die Accommodation des Auges mit der Convergenz der Augenaxen Hand in Hand, so daß der Sinus des halben Convergenzwinkels stets der Entfernung, welcher sich der optische Sehapparat anpassen muß, umgekehrt proportional ist. Bei dem stereoscopischen Sehen variiert zwar die Convergenz der Augenaxen von einem Theil des betrachteten Gegenstandes zum andern, sie wird geringer für die hinter die Hauptbildfläche zurücktretenden, größer für die vortretenden Theile, die Accommodation aber bleibt begreiflicher Weise immer dieselbe, wegen des unveränderlichen Abstandes aller Theile der stereoscopischen Zeichnung. In dieser, wie Rogers sagt, erzwungenen Scheidung der Convergenz und Accommodation liegt die Ursache des peinlichen Gefühls, welches auch Geübtere beim Betrachten mancher stereoscopischer Objecte empfinden, und ferner der Grund, warum manche Personen nur mit großer Mühe oder gar nicht zu dem gewünschten stereoscopischen Effecte gelangen können.

Sehen mit  
zwei Augen.

Den zweiten Theil seiner Arbeit beginnt Rogers mit einer kurzen Bemerkung über eine Eigenthümlichkeit seiner Augen, die er jedoch bei andern Beobachtern in gleicher Weise wiederfand, darin bestehend, daß die beiden Augen bei Aenderung der Augenconvergenz zugleich eine unwillkürliche, aufwärts oder abwärts gehende Bewegung machten. Bei Rogers z. B. bewegte sich, wenn die Axen auf einen Punkt jenseits der deutlichen Sehweite gerichtet wurden, das linke Auge aufwärts, das rechte abwärts. Er erkannte diese Aenderung daran, daß, um zwei in einer Höhe liegende Stücke horizontaler Linien im Stereoscop bei geringer Convergenz der Augenaxen zur Coincidenz zu bringen, er den Kopf etwas nach links neigen mußte, weil sonst das Bild des Linienstückes rechts sich *unter* das links gelegene projezirte. — Während horizontale, in glei-

Sehen mit  
zwei Augen.

cher Höhe gelegene Linienstücke, desgleichen verticale, also parallele Linienstücke, zur vollen Coïncidenz gebracht werden konnten, und dabei natürlich respective horizontale oder verticale Resultanten gaben, war die Resultante von gegeneinander geneigten Linien stets eine perspectivisch vor- oder zurücktretende Linie. Allein Rogers behauptet, daß man bei Fixirung correspondirender Punkte auch streng genommen nur diese zur Coïncidenz bringe und die Linien in ihren übrigen Punkten auseinander zu weichen scheinen. Er stellt in dieser Beziehung als Resultat seiner Beobachtungen die folgenden Sätze auf: 1) die Augen sind von Natur oder durch Gewohnheit zu unaufhörlichen Aenderungen der Convergenz disponirt, welche unbewußt und mit großer Geschwindigkeit geschehen. Das stete Beibehalten eines bestimmten Convergenzwinkels legt den Augen einen Zwang auf, welcher nur mit Anstrengung ertragen wird. 2) Große Aenderungen der Convergenz erfordern ein merkliche, oft beträchtliche Zeit, und geschehen nicht von selbst, sondern durch einen bestimmten Willensact. 3) Die successive Vereinigung correspondirender Punkte von nur wenig gegen einander geneigten Linien geschieht rasch und unbewußt. Bei stärkerer Neigung der Linien dagegen ist Zeit und bewußte Anstrengung erforderlich. 4) So lange die Convergenz der Augenaxen nicht geändert wird, erhält man kein perspectivisches Bild aus zwei gegeneinander geneigten Linien. 5) Ein solches Bild entsteht nur, wenn rasch nach einander correspondirende Punkte in stetiger Folge zur Vereinigung gebracht werden. Bei weniger geneigten Linien gehören dazu geringere Aenderungen der Convergenz, daher das perspectivische Bild bei solchen leichter zu Stande kommt, als bei stark geneigten Linien. 6) Sobald man absichtlich die fortwährenden Aenderungen der Convergenz unterbricht, löst sich das perspectivische Bild auf.

Aus allem diesem geht hervor, daß Rogers der Ansicht Wheatstone's, daß man entsprechende stereo-

scopische Bilder zu körperlichen Formen in ihrer ganzen Ausdehnung gleichzeitig vereint sehen könne, widerspricht. Nach ihm ist dies gleichzeitig nur für solche Querschnitte möglich, deren Umfangslinien eine gleiche Convergenz- der Augenaxen erfordern, und die Körperform wird nur durch successives Betrachten gewonnen. Am Befriedigendsten sind daher nach Rogers die stereoscopischen Effecte solcher Zeichnungen, in welchen sich nicht nähere und entferntere Linien schneiden und nicht derartige parallele Linien genau oder annähernd in eine nämliche verticale Sehebene fallen. Der genannte Forscher erläutert dies an einzelnen Beispielen. Er führt ferner aus, warum die scheinbar in gröfsere Entfernung gerückten Umrisse stärker erscheinen, so dafs eine perspectivisch geneigte Linie, welche aus dem Zusammengehen zweier geneigten Linien entstanden ist, keilförmig verdickt erscheint in den von dem Beobachter abgewendeten Theilen, zugespitzt oder verdünnt in den scheinbar dem Beobachter genäherten Theilen; daher stereoscopische Zeichnungen mit Rücksicht hierauf mit ungleich starken Umrisslinien gezeichnet sein sollten.

Sehen mit  
zwei Augen.

Rogers geht noch weiter, indem er behauptet, dafs eine einzige physische, gegen den Beobachter geneigte Linie, wie z. B. ein gerades Stück Draht, wenn man einen bestimmten Punct fixire, sich in zwei sich schneidende Linien, entsprechend den beiden stereoscopischen Projectionen, auflöse, und er beschreibt ein Instrument, welches insofern das Complement zu dem Stereoscop bildet, als es dient, die Auflösung der einfachen perspectivischen Linie in ihre, den beiden Augen entsprechenden Projectionen zu beobachten.

Uebrigens ist es, Rogers zufolge, keineswegs erforderlich, die Convergenzänderungen auf die ganze Ausdehnung einer Linie, oder der Umrisse eines stereoscopischen Bildes zu erstrecken; es genügt zur Vermittelung der Coincidenz, wenn eine Anzahl stetig zusammenhängender Theile zur Vereinigung gebracht sind, um die Vorstellung der einheitlichen Ursache zu gewinnen.

Sehen mit  
zwei Augen.

Wenn die Vereinigung z. B. zweier geneigten Linien eingetreten ist, so nimmt die Resultante einen anderen Ort ein, als jede der Componenten für sich. Rogers nennt das Vermögen der Augen, eine solche Verschiebung einzuleiten, das binoculare Richtvermögen, und erläutert dasselbe durch eine Anzahl sinnreicher Versuche. Diese führen ihn auf den Widerspruch Wheatstone's gegen die Theorie der correspondirenden Netzhautstellen. Wenn die rechte stereoscopische Zeichnung eine verticale Linie und eine dieselbe schneidende geneigte Linie enthält, die linke Zeichnung nur eine verticale Linie, so kann letztere mit der geneigten Linie rechts zu einem perspectivischen Bilde vereinigt werden, welches dann noch von der Verticallinie rechts durchschnitten, oder auch vor oder hinter dieser hergehend erscheint. Obgleich hierbei die beiden Verticallinien auf entsprechende Netzhautstellen fallen, sind sie dennoch nicht zu einem einheitlichen Bilde vereinigt. Rogers beschränkt daher die Gültigkeit des Gesetzes für die entsprechenden Netzhautstellen auf die Fälle, in welchen nicht die rechte oder linke Composante durch binoculare Richtung aus ihrer normalen Lage verschoben ist. — Schließlich behandelt Rogers noch die Composition von horizontalen Linienstücken von ungleicher Länge, welche durch Marken (kleine Verticalstriche) an den Endpuncten begrenzt und in gleicher Höhe gelegen sind. Auch aus solchen Linien gelang es dem genannten Beobachter eine perspectivische Resultante zu erhalten, welche natürlich auch horizontal lag, aber nicht mehr einen rechten Winkel mit der Halbierungslinie des Augenaxenwinkels bildete, wie die Composanten.

Soret (1) erörtert die von ihm gemachte Wahrnehmung, daß ein Drahtnetz aus lauter gleichen Maschen beim Betrachten mit zwei Augen je nach Belieben in größerer oder geringerer Entfernung gesehen werden kann. Die Erschei-

(1) Arch. ph. nat. XXX, 136.

nung ist übrigens schon mit ausreichender Ausführlichkeit Sehen mit  
zwei Augen. von Brewster (1) beschrieben und erklärt worden.

Betrachtungen über Doppeltsehen sind von Emsmann (2) mitgetheilt worden, insbesondere eine Formel, welche die Gröfse des Auseinanderrückens der Doppelbilder als Function des Abstandes von dem Horopter ausdrückt, eine Formel, auf deren Entwicklung wir hier nicht eingehen, weil dieselbe ohne die beigegebene Figur nicht wohl verständlich sein würde.

Dubrunfaut (3) hat beobachtet, dafs wenn man ein Helligkeit  
beim Sehen. helles Object einmal mit *zwei*, das anderemal mit *einem* Auge betrachtet, dasselbe in beiden Fällen gleich hell erscheint. Damit in Uebereinstimmung fand er, dafs die Pupille in dem offenbleibenden Auge von dem ersten Versuch zum zweiten ihren Durchmesser im Verhältnifs von  $1 : \sqrt{2}$ , die Fläche also im Verhältnifs von  $1 : 2$  vergröfserte. Dubrunfaut will jedoch dem Satze, dafs das Lumen der Pupille im umgekehrten Verhältnifs der Lichtintensität des betrachteten Objects stehe, keine allgemeine Gültigkeit beigemessen wissen. Er schliesst endlich daraus, dafs ein Auge bezüglich der Intensität für zwei vicariren kann, dafs der Sehapparat, einschliesslich des Nerven, eine Empfindung der Lichtstärke nicht besitze, welche erst im Gehirne vermittelt werde.

Denzler (4) hat auf die scheinbare Verzerrung in Optische  
Täuschung. den Bildern naheliegender Gegenstände in stark vergröfsernden Fernröhren aufmerksam gemacht, darin bestehend, dafs die entfernteren Dimensionen zu groß erscheinen. Er giebt die Erklärung, dafs die perspectivische Verjüngung für den näher gerückten Augenpunct zu gering sei und darum das nach richtiger Perspective urtheilende Auge die weiter gelegenen Dimensionen zu groß erblicke.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 216. — (2) Pogg. Ann. XCVI, 588. — (3) Compt. rend. XLI, 1087; Instit. 1855, 453. — (4) Dingl. pol. J. CXXXVIII, 152, aus den Mittheil. der naturforsch. Gesellsch. in Zürich, 8. Heft, S. 216.

Beurtheilung  
der Horizon-  
talität.

Bravais (1) hat durch Versuche ausgemittelt, daß bei Beurtheilung des Parallelismus zweier Horizontalen ein mittlerer Fehler von 10' im Schwinkel begangen werde und das Maximum des Fehlers sich etwa auf 20' belaufe.

Theorie des  
Glanzes.

Brewster (2) hat Dove's (3) bekannte Theorie des Glanzes durch folgendes Experiment zu widerlegen gesucht. Wenn man eine einförmig weiße Fläche ohne Umgrenzung im Stereoscop dem einen Auge darbietet und eine einförmig schwarze Fläche dem andern Auge, so erhält man den Eindruck des Glanzes nicht. Dove (4) hat den kritischen Bemerkungen Brewster's, welche nach seiner Ansicht die aufgestellte Theorie mehr bestätigen, als widerlegen, Erläuterungen zugefügt.

Subjective  
Farben.

H. Meyer (5) giebt an, daß die Complementärfarben, welche auf einem weißen Papierstreifen auftreten, welcher auf oder neben einen farbigen Grund gelegt wird, besonders deutlich wahrnehmbar werden, wenn man das farbige und weiße Papier mit einem Blatte sehr dünnen Briefpapiers überdeckt.

Von Marianini (6) ist eine Beobachtung über subjective Farben mitgetheilt worden.

Chemische  
Wirkungen  
des Lichts.  
Photo-  
chemische  
Messungen.

So wünschenswerth es erscheint, für die chemische Kraft der Lichtstrahlen ein Meßinstrument zu besitzen, so ist doch außer Claudet's (7) Photographometer, welches zwar zu photographischen Zwecken, nicht aber zu scharfen wissenschaftlichen Bestimmungen genügend sein dürfte, kein derartiges Instrument angegeben worden. Wittwer (8) glaubt sich überzeugt zu haben, daß die Menge Salzsäure, welche in reinem Chlorwasser unter dem Einflusse des

(1) Compt. rend. XL, 612; vgl. auch Szokalski's Arbeit über den nämlichen Gegenstand im Jahresber. f. 1853, 223. — (2) Instit. 1855, 375; Athenaeum 1855, 1120. — (3) Jahresber. f. 1851, 194. — (4) Berl. Acad. Ber. 1855, 691; Instit. 1856, 118. — (5) Pogg. Ann. XCV, 170; Ann. ch. phys. [8] XLV, 507; Phil. Mag. [4] IX, 547. — (6) Cimento I, 165; Arch. ph. nat. XXX, 325. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 233; f. 1849, 158. — (8) Pogg. Ann. XCIV, 597.

Lichtes gebildet wird, ein Maß der photochemischen Kraft abgeben könne. Seine Entwicklungen gründen sich auf die Voraussetzung, für welche er experimentelle Belege beigebracht hat, daß bei gleicher Beleuchtung die Menge der gebildeten Salzsäure der Stärke des Chlorwassers proportional ist, also weder die größere oder geringere Menge des beigemischten Wassers, noch die der gebildeten Salzsäure von Einfluß auf die Stärke der Zersetzung sei. Hiervon ausgehend gelangt er zu dem Ausdruck  $J =$

$$\frac{\log S - \log s}{t \cdot \log e} \text{ für die chemische Intensität des Lichtes,}$$

worin  $S$  die Stärke des Chlorwassers am Anfang des Versuches,  $s$  die Stärke nach der Wirkungszeit  $t$  bedeuten und als Einheit dieser Stärke Chlorwasser angenommen ist, welches in 1000 Gewichtstheilen 1 Gewichtstheil Chlor enthält.

Bunsen u. Roscoe (1) haben eine kritische Beleuchtung von Wittwer's Untersuchung veröffentlicht, worin sie deren Resultate stark in Zweifel ziehen. Die genannten Forscher bemerken, daß das von Wittwer angewendete Verfahren zur Bestimmung des Chlorgehaltes des Wassers (mit durch Indig gefärbter arseniger Säure) ungenau sei, aber noch weit größere Fehler (bis zu 9 Procent des Chlorgehaltes des angewendeten Chlorwassers) aus der von Wittwer vernachlässigten Gasabsorption und Gasdiffusion hervorgehen müssen. Sie zeigen, daß die bei der Wasserzersetzung gebildete Salzsäure eine bedeutende Rückwirkung auf die Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoffgase äufsert; sie erhielten endlich unter Umständen, unter welchen Wittwer, ungeachtet der Nichtberücksichtigung der bezeichneten Fehlerquellen, gleiche Werthe für die Intensität der chemischen Strahlung gefunden hatte, sehr ungleiche Werthe. Bunsen und Roscoe gelangen daher schließlic zu dem Satze, daß die wasserzersetzende Wirkung des Chlors weder der Dauer, noch der Intensität

Photo-  
chemische  
Messungen.

(1) Pogg. Ann. XCVI, 373; Chem. Soc. Qu. J. VIII, 193.



Photo-  
chemische  
Messungen.

der Bestrahlung, noch der Stärke des Chlorwassers proportional, mithin zu photochemischer Mafsbestimmung völlig unbrauchbar sei. Die genannten Forscher versprechen in einer folgenden Abhandlung die Darlegung einer andern Methode, welche ihnen gestattet habe, eine Reihe sehr einfacher Beziehungen des Lichtes zur chemischen Wirkung aufzufinden.

Wittwer (1) hat diese Kritik nicht ohne Antwort gelassen. Er bemerkt, da es sich bei seinen Versuchen nicht um Bestimmung der absoluten, sondern nur der relativen Stärke der Chlorwasser handle, so vermindere sich der von Bunsen u. Roscoe auf 9 pC. angeschlagene Fehler auf höchstens 1,6 pC. Aus den Versuchen dieser Forscher selbst aber lasse sich der Beweis führen, dafs die Gegenwart kleiner Mengen durch Insolation gebildeter Salzsäure die fernere Zersetzung des Wassers durch Chlor nicht afficire. Die Versuche von Bunsen u. Roscoe, welche den Satz widerlegen sollen, dafs bei gleicher Beleuchtung die gebildete Salzsäure der Stärke des Chlorwassers proportional sei, liegen, wie Wittwer bemerkt, grofsentheils aufserhalb der Grenze des Chlorgehaltes (1 pro Mille des Wassers), welche er als anwendbar bezeichnet hatte, die übrigen Versuche aber bestätigen nach seiner Ansicht die von ihm gezogenen Schlüsse, wenigstens innerhalb der von ihm selbst gezogenen Fehlergrenze, so dafs Wittwer die Anwendbarkeit des Chlorwassers zur Intensitätsbestimmung des Lichtes durch Bunsen u. Roscoe's Versuche für auf's Neue bestätigt, und, bis man eine genauere Methode kenne, für empfehlenswerth hält.

Photo-  
graphie.

Davanne (2) hat einige Beiträge zur Statik der Photographie geliefert. Er fand, dafs ein Blatt von 44 Centimeter Breite und 57 Centimeter Höhe im ersten Bade die folgenden Mengen Chlornatrium aufnimmt :

(1) Pogg. Ann. XCVII, 304. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLIII, 485; Journal of the Photographic society 1855, Nr. 31, 184.

## Aus einer Lösung von

2,5 Grm. Salz auf 100 Grm. Wasser	0,131 Grm. Salz
3,0 " " " " " "	0,153 " "
4,0 " " " " " "	0,218 " "

Photo-  
graphie.

Diese Zahlen entsprechen sehr nahe 5,2 Cubikcentimeter Lösung. — Aus dem Bade von salpeters. Silber nahm ein Blatt, welches mit der schwächsten der obigen Chlornatriumlösungen präparirt war, im Mittel 2 Grm. des Silbersalzes auf; davon wurden 0,38 Grm. in 0,32 Grm. Chlorsilber verwandelt und 1,62 Grm. blieben als salpeters. Silberoxyd auf dem Blatte zurück. Dem zweiten Chlornatriumbade würden danach 0,45 Grm. Chlorsilber, dem dritten 0,62 Grm. Chlorsilber entsprechen.

Drei vollendete positive Bilder enthielten die folgenden Mengen Silber :

0,019 Grm. entsprechend	0,081 Grm. salpeters. Silberoxyd
0,027 " " "	0,043 " " "
0,024 " " "	0,037 " " "

Die Schwankungen im Silbergehalt rühren her von der Ungleichheit der Beleuchtung und der Zeichnung. Im Mittel bleiben von den 2 Grm. salpeters. Silberoxyds, welche das Blatt aufgenommen hatte, 1,957 Grm. in den Fixir- und Waschbädern zurück und nur 0,043 Grm. dienten, die Zeichnung zu bilden. — Ganz schwarze Blätter enthielten nach Beendigung sämtlicher Operationen 0,062 Grm. Silber, entsprechend 0,094 Grm. salpeters. Silberoxyd, so daß selbst diese Blätter schließlichs nur noch 5 pC. des anfänglich aufgenommenen Silbers enthalten.

Babo (1) hat den Gründen nachgeforscht, warum die zahlreichen und so verschiedenartigen Vorschriften für das Anfertigen negativer Lichtbilder so häufig im Stiche lassen.

Photographie  
auf Velloedion.

(1) Dingl. pol. J. CXXXVI, 381, aus Horn's phot. Journ. 1855, Nr. 9 u. 10; auch in Pogg. Ann. XCVII, 499, aus dem Ber. d. Gesellsch. f. Beförd. d. Naturwiss. zu Freiburg im Breisgau, 1855, Heft I; Pharm. Centr. 1855, 805.

Photographie  
auf Collodion.

Er gelangte zu folgenden Resultaten : 1) Hauptbedingung des Gelingens ist die absolute Neutralität der Präparate, weil das Collodion durch Spuren freier Säure in Berührung mit den Jodpräparaten Zersetzung erleidet, deren Folge Bildung von Jodwasserstoffsäure oder freien Jodes ist, wodurch die Empfindlichkeit der Schichte leidet. Ein Zusatz von fein zertheiltem Silber zu dem Collodion hebt den Uebelstand nur unvollkommen und auf kurze Zeit. Bei Abstumpfung der Säure durch Alkali wird die Grenze zu leicht überschritten. Babo fand unter allen Jodpräparaten das Jodteträthylammonium am Beständigsten, aber auch das mit Jodkalium bereitete Collodion erlangt grössere Beständigkeit, wenn das Collodion vor dem Zusatz der ganzen Menge Jodkalium mit Alkohol und Aether gehörig verdünnt und mit etwas reinem Harnstoff längere Zeit in der Art gekocht wird, daß der verdampfende Aether zurückfließen kann. Wird das nach dem Erkalten etwa gelb gewordene Collodion mit etwas Silber geschüttelt, filtrirt, dann neutrales Jodkalium in der erforderlichen Menge zugesetzt, so erhält man ein selbst für schwache Beleuchtung noch hinreichend empfindliches Präparat. Ein Ueberschuß von Harnstoff schadet nicht. 2) Eben so gefährlich ist die Anwesenheit reducirender Körper im Collodion, daher dasselbe durch das Aldehyd, welches das im Laufe der Zeit frei werdende Jod bildet, seine Empfindlichkeit verliert. Es darf aus diesem Grunde zur Bereitung des Collodions nur ein frisch über Aetzkali destillirter Alkohol und Aether verwendet werden. 3) Durch Gegenwart jodsaurer Salze, wie sie z. B. bei Einwirkung von freiem Jod auf salpeters. Silberoxyd sich bilden, wird die Einwirkung schwachen Lichtes gänzlich gehemmt. 4) Sowohl wenn ein Ueberschuß von Jodkalium angewendet wird, so daß alles salpeters. Silberoxyd bis auf den letzten Rest zersetzt wird, als auch wenn letzteres in solchem Ueberschuß vorhanden ist, daß ein Theil des gebildeten Jodsilbers sich darin löst, leidet die Empfindlichkeit der Collodionschichte. Babo

weist zwar nach, daß die Zusammensetzung der präparirten empfindlichen Schichte von so viel Nebenumständen abhängig ist, daß man dieselben durch eine bestimmte Vorschrift nicht wohl umfassen könne, doch hält er für eine Silberlösung, welche 8 bis 9 pC. Silbersalz enthält, folgende Zusammensetzung des Collodions für besonders günstig :

Pyroxylin . . . . .	1 Theil
Alkohol von 80 Procent . . .	80 bis 40 Theile
Aether . . . . .	50 „ 60 „
Jodteträthylammonium . . .	0,5 „ 1 Theil.

Die zu verwendende Jodverbindung wird in Weingeist von 50 pC. gelöst, mit Silberpulver etwa 24 Stunden digerirt, um alles freie Jod wegzunehmen, und dann dem vorher bereiteten Collodion zugesetzt. Die Collodionschichte soll man vor der Einführung in das Silberbad einige Secunden abdunsten lassen, bis der Geruch nach Aether fast verschwunden ist.

Zum Hervorrufen des Bildes empfiehlt Babo eine Mischung aus 100 Th. Wasser, 20 Th. Alkohol, 30 Th. Essigsäure des Handels und 1 Th. Pyrogallussäure.

Um schwache negative Bilder zu kräftigen, soll man, nach Babo, mit Cyankalium fixiren, sorgfältig mit Wasser abwaschen, dann mit Sublimatlösung ( $\frac{1}{10}$  Sublimat enthaltend) übergießen und stehen lassen, bis alle Lichte weiß geworden sind. Dann soll man durch Waschen jede Spur von Sublimatlösung entfernen und mit verdünntem Aetzammoniak übergießen. Das Calomel wird in Quecksilberoxydul verwandelt und das Bild hierdurch sowohl in auf- fallendem als in durchfallendem Lichte weit tiefer gefärbt.

Interessant ist die Beobachtung Babo's, daß bei dem durch Abbrennen von etwa 2 Liter Stickoxydgas mit Schwefelkohlenstoff entstehenden Lichte (dasselbe hatte etwa eine Secunde Dauer) bei 1 bis 1,5 Fuß Abstand des Gegenstandes noch kräftige Bilder entstanden, während das mit Sauerstoff im Argand'schen Brenner gespeiste Leuchtgas selbst nach 15 Secunden wirkungslos blieb, Drummond'sches Kalklicht nur schwach wirkte und im Sauerstoff verbren-

Photographie  
auf Collodion.

nender Phosphor erst in 10 Secunden die Wirkung der Schwefelkohlenstoffflamme hervorbrachte. — Dafs bei der letzteren nicht die plötzlich auftretende grofse Lichtmasse Ursache war, bewies Babo dadurch, dafs er mittelst eines von ihm ersonnenen Apparates diese Flamme nur 1,5 Zoll hoch bläulich brennend anwendete, und doch nach 10 Secunden dieselbe Wirkung erhielt, wie mit im Sauerstoff verbrennendem Phosphor. Er schliest hieraus, dafs die Schwefelkohlenstoffflamme eine im Vergleich zu ihrer Lichtstärke unverhältnismäfsig grofse Menge chemisch wirkender Strahlen enthalte.

Bemerkungen zur Collodionphotographie, welche manches Verwandte mit vorstehenden Mittheilungen Babo's enthalten, sind von Schnaufs (1) publicirt worden. — Kleffel (2) schreibt vor, um sehr empfindliches Collodion zu erhalten, solle man zu 1 Unze jodirten Collodions 6 Tropfen gesättigter Chlornatriumlösung setzen, fünf Minuten schütteln, dann 48 Stunden stehen lassen. Der Zusatz von Chlornatrium war schon von Th. Woods (3) empfohlen worden, welcher nun in einer weiteren Mittheilung (4) bemerkt, dafs das Mifslingen der Operation mit solchem Collodion vermieden werde, wenn man das Chlornatrium in Weingeist anstatt in Wasser löse. — Auch von Cutting (5) ist eine neue Präparationsmethode des Collodions (Zusatz von Kampher, Ueberziehen der Bilder mit Terpentin) beschrieben worden.

Das im vorjährigen Berichte (6), erwähnte, von Shadbolt vorgeschlagene Mittel, den präparirten Collodionschichten eine längere Dauer der Empfindlichkeit zu sichern, bestehend in einem Zusatz von Honigsyrup, ist sowohl von

(1) Dingl. pol. J. CXXXVII, 269, aus Horn's phot. J. 1855, Juliheft, S. 6; Dingl. pol. J. CXL, 45. — (2) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 26, 108. — (3) Jahresber. f. 1854, 194. — (4) Phil. Mag. [4] IX, 398; Dingl. pol. J. CXXXVI, 378. — (5) Dingl. pol. J. CXXXVI, 206. — (6) Jahresber. f. 1854, 198.

Shadbolt (1) selbst, als auch von Mansell (2) weiter vervollkommen worden. Letzterer glaubt die Manipulationen so vereinfacht zu haben, daß ein Mißlingen fortan unmöglich sei. Nach ihm soll die auf die gewöhnliche Weise präparirte und empfindlich gemachte Collodionschichte zunächst, um das auf der Platte befindliche salpeters. Silberoxyd auf die geringste Menge zu reduciren, 1 bis 2 Minuten in ein verticales Bad von destillirtem Wasser getaucht werden, worauf man das überschüssige Wasser ablaufen läßt. Nun wird Syrup (aus gleichen Gewichtstheilen Honig und destillirtem Wasser gemischt und filtrirt) zu zwei wiederholten Malen auf die Platte gegossen und etwa zwei Minuten darauf in Bewegung erhalten. Es bilden sich zwei Schichten, eine äußere, welche lange weich und hygroskopisch bleibt und in kaltem Wasser löslich ist, und eine innere, aus Syrup und salpeters. Silberoxyd bestehend und nur in warmem Wasser oder noch mehr in Wasserdampf löslich. Wenn das Licht gewirkt hat, müssen vor Entwicklung des Bildes die beiden Schichten durch Anwendung der angeführten Lösungsmittel entfernt werden. Nach dem Dämpfen gießt man noch, um die letzten Spuren des Syrups zu entfernen, mehrmals vorsichtig destillirtes Wasser auf, dann nach dem Abtropfen die Lösung der Pyrogallussäure. Wenn nach 1 oder 2 Minuten die jodhaltige Schichte gut imprägnirt ist, gießt man die Pyrogallussäure in ein Glas, welches den achten Theil ihres Volums Silberlösung (30 Gran salpeters. Silberoxyd in der Unze) enthält, und gießt unmittelbar die Mischung auf die Platte, worauf sich das Bild rasch und gleichförmig entwickelt. — Auch zur Conservirung der Empfindlichkeit photographischen Papiers ist der Zucker von Haydon (3) in Vorschlag gebracht worden. — Ueber die Vorzüge des Papiers vor dem Collodion

(1) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 26, 107; Nr. 34, 225. — (2) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 27, 119; Dingl. pol. J. CXXXVI, 56. — (3) Dingl. pol. J. CXXXV, 818.

Photographie  
auf Collodion.

für photographische Zwecke hat H. Owen (1) seine Ansichten mitgetheilt. J. Blot (2) bemerkt, daß nach seiner Erfahrung Gallussäure zur Entwicklung der Collodionbilder ausreichend sei, wenn man der Lösung des salpeters. Silberoxyds etwas salpeters. Bleioxyd und Zinkoxyd, sowie etwas essigs. Bleioxyd zugefügt habe. Bezüglich der specielleren Vorschriften und der quantitativen Verhältnisse verweisen wir auf die citirte Mittheilung selbst. — Nach R. Wagner (3) kann die Pyrogallussäure bei dem photographischen Prozesse durch die von ihm entdeckte, nach Pettenkofer im Holzessig in namhafter Menge vorkommende und leicht abscheidbare Oxyphensäure ersetzt werden.

Crookes (4) bemerkt, daß, wenn die Photographie in ausgedehntem Mafsstabe betrieben werde, die öfter wiederkehrende Darstellung von Gallussäurelösung sehr beschwerlich sei. Spiller (5) hat bereits ein Mittel angegeben, der wässerigen Lösung größere Dauer zu verleihen, bestehend in einem Zusatz von 1 Drachme Eisessig zu 12 Unzen der gesättigten Lösung. Auch durch Siedenlassen der Lösung kann man den gleichen Zweck erreichen. Crookes schlägt dagegen vor, das Wasser zunächst ganz wegzulassen und die Gallussäure in Alkohol (2 Unzen Säure auf 6 Unzen Alkohol) zu lösen, wodurch außerdem noch die entwickelnde Kraft gesteigert werde. Durch Eintauchen des Kolbens in heißes Wasser könne man die Lösung beschleunigen. Wenn sie wieder kalt geworden, solle man sie mit einer halben Drachme Eisessig vermischt in einer wohlverschlossenen Flasche aufbewahren. Um eine mit der gesättigten wässerigen Lösung gleich starke Flüssigkeit zu erhalten, müsse man eine halbe Drachme obiger Lösung mit 2 Unzen Wasser vermischen. Crookes zieht jedoch

(1) Phot. Soc. Journ. 1854, Nr. 25, 100 u. 101. — (2) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 28, 136. — (3) Dingl. pol. J. CXXXV, 375. — (4) Phil. Mag. [4] IX, 225; Dingl. pol. J. CXXXVI, 118. — (5) Phot. Soc. Journ. 1854, Nr. 28, 56.

schwächere, durch Zusatz von 10 Unzen Wasser erhaltene Bäder vor, indem er stets eine kleine Quantität salpeters. Silberoxyds zusetzt. Photographie  
auf Collodion.

Girard u. Davanne (1) haben die Säuren bezüglich ihres Verhaltens classificirt, welche sie zeigen, wenn sie an der Stelle der Essigsäure der Pyrogallussäure zum Zwecke der Entwicklung photographischer Bilder zugesetzt werden. Die letzte Classe bilden diejenigen Säuren, welche weder ganz wirkungslos sind, noch auch die Entwicklung gänzlich hemmen. Hierhin gehören Schwefelsäure, Salpetersäure und Ueberchlorsäure, welche indessen nur mattgraue Bilder liefern. Unter den organischen Säuren: Essigsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Bernsteinsäure, Ameisensäure, Weinsäure, Benzoësäure, Kamphersäure, Gallussäure, wirken die sechs ersten am Vortheilhaftesten. Die Citronensäure verlangsamt die Entwicklung des Bildes etwas im Vergleich zur Essigsäure.

Das Mifsliche, was die Conservirung der Empfindlichkeit der jodirten Collodionschichte durch Honig, hygroscopische Salze u. dgl. hat, gab Veranlassung, auf Mittel zu sinnen, welche der Collodionschichte auch bei völligem Eintrocknen ihre Empfindlichkeit gegen das Licht erhalten. Der erste Vorschlag in dieser Beziehung ist von Caron (2) ausgegangen und enthält die Anwendung von Chlorsilber anstatt Jodsilber, da jenes im trockenen Zustande so empfindlich ist, als im feuchten. Die Methode ist kurz folgende.

Zu 100 Kubikcentimetern chemisch reinen Collodions setzt man 10 bis 15 Tropfen Chlorjod und überzieht das Glas damit, taucht dasselbe dann ins Silberbad (1 Th. Salz auf 14 Th. Wasser) und wascht hierauf ab und trocknet (Caron trocknete am Ofen). Wenn das Licht gewirkt hat,

(1) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 33, 217. — (2) Dingl. pol. J. CXXXV, 374, aus Cosmos 1855, Februarheft, S. 146; Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 38, 186.



Photographie  
auf Collodion.

passirt die Platte wieder einige Secunden durch das Bad von salpeters. Silberoxyd. Das Bild wird mit Pyrogallussäure entwickelt und mit Cyankalium fixirt, wie bei feuchtem Collodion. Andere Methoden, mit trockener Collodionschichte zu operiren, sind von Norris (1), Geoffray (2) und Mayall (3) beschrieben worden.

Photographie  
auf Eiweiß.

Der Umstand, dafs die Collodionplatten, wenigstens bei der seither üblichen Bereitungsweise, nur durch ziemlich umständliche Vorsichtsmafsregeln einige Zeit bei der nothwendigen Lichtempfindlichkeit erhalten werden konnten, hat der vor Anwendung des Collodions schon im Gebrauche gewesenen Eiweifsmethode wieder mehr Aufnahme verschafft. Beschreibungen dieser Methode sind gegeben worden, am Vollständigsten von E. Mayall (4), ausserdem noch von Th. Sutton (5), Fortier (6), Negretti (7) und J. Rofs (8). Von Martens (9) und Taupenot (10) sind Verfahren angegeben worden, Lichtbilder auf Platten darzustellen, welche mit Collodion und über diesem noch mit einer Eiweifsschichte überzogen sind.

Photographie  
auf  
Wachspapier.

Ueber das vor längerer Zeit schon von Legray (11) erfundene Verfahren der Photographie auf Wachspapier sind

- (1) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 29, 151. — (2) Dingl. pol. J. CXXXVI, 380, aus Cosmos, 1855, April, 382; Sill. Am. J. [2] XX, 111. — (3) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 30, 162; Dingl. pol. Journ. CXXXVII, 268, aus Cosmos, 1855, Mai, S. 545. — (4) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 26, 104; Dingl. pol. J. CXXXV, 448, aus Cosmos, 1855, Januar, S. 90. — (5) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 26, 104. — (6) Dingl. pol. J. CXXXVII, 263, aus Cosmos, 1855, Mai, 540. — (7) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 28, 128; Dingl. pol. J. CXXXVII, 265. — (8) Dingl. pol. J. CXXXVII, 267. — (9) Compt. rend. XLI, 903 u. 1051; Dingl. pol. J. CXXXIX, 121 und 268. — (10) Bericht von Chevreul: Compt. rend. XLI, 883; Instit. 1855, 314; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 109; Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 34, 222. Weitere Zusätze Taupenot's Dingl. pol. J. CXXXVIII, 370, aus Horn's phot. Journ. 1855, Nr. 10; Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 35, 235. 247. — (11) Jahresber. f. 1851, 218; eine vollständige Beschreibung von Legray's Verfahren aus dessen 1854 erschienenem Werke Dingl. pol. J. CXXXVI, 109.

Publicationen von Townshend (1) und Elliott (2) erschienen. Geoffray (3) empfiehlt das Cyanjodid, um Wachspapier empfindlich zu machen. Er löst das Wachs in Benzol auf und hierin löst sich auch das Cyanjodid leicht. In dem für die andern Jodide gebräuchlichen Verhältnisse dem Collodion zugesetzt, liefert das Cyanjodid direct positive Bilder von großer Schönheit, welche sich nicht mehr verändern. Das Eisenchlorid empfiehlt Geoffray zu allen Zwecken, zu welchen seither Eisenchlorür angewendet wurde, insbesondere um die negativen Bilder auf Collodion und auf Eiweiß direct in positive Bilder umzuwandeln.

Photographie  
auf  
Wachspapier.

Auf folgende Weise wird nach Claudet (4) sehr empfindliches Papier für positive Lichtbilder erhalten:  $\frac{2}{3}$  Unzen Sublimat werden in einer Pinte Wasser gelöst und das Papier damit getränkt.\* Sobald es trocken ist, wird es im Dunkeln bei einem mit gelbem Glase bedeckten Kerzenlicht in einer Lösung von salpeters. Silberoxyd empfindlich gemacht. Nach Claudet braucht man dieses Papier nur von 2 bis 10 Secunden im Sommer, 1 Minute im Winter dem Licht auszusetzen, um einen positiven Abdruck zu erhalten. Das Bild erscheint anfänglich nur schwach, wird aber dann mit einer Lösung von Eisenvitriol (15 Gran auf 1 Unze destillirten Wassers nebst 25 Gran Eisessig) entwickelt und mit unterschwefl. Natron fixirt. Th. Sutton (5) hat eine neue Methode der Darstellung positiver Bilder, sowie ein Verfahren, denselben einen schönen Ton zu geben, mitgetheilt, und F. Hartwich (6) hat hierzu kritische Bemerkungen publicirt. Methoden, direct positive Bilder in der *camera obscura* zu erhalten, sind von Newton (7) und le Grice (8) mitgetheilt worden.

Anfertigung  
positiver  
Bilder.

(1) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 30, 161. — (2) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 36, 260. — (3) Dingl. pol. J. CXXXVI, 380, aus Cosmos, 1855, April, S. 382; Sill. Am. J. [2] XX, 111. — (4) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 33, 210. — (5) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 31, 178; Nr. 32, 197. — (6) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 35, 244. — (7) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 31, 176; Nr. 36, 261. — (8) Dingl. pol. J. CXXXVI, 266, aus Böttger's polytechn. Notizbl. 1855, Nr. 6.

Anfertigung  
positiver  
Bilder.

Ueber den Nutzen, welchen es namentlich bezüglich des Tones der positiven Bilder bringt, wenn der zum Fixiren dienenden Lösung unterschwefligsaurer Salze Goldchlorid zugesetzt wird, haben Th. Sutton (1) und F. Hardwich (2) Mittheilungen gemacht.

Verblässen  
der Bilder.

Davanne u. Girard (3) haben durch chemische Analyse ermittelt, worauf die geringe Dauer der positiven Lichtbilder beruht, welche auf die gewöhnliche Weise durch Fixiren in unterschwefligs. Natron und sodann durch Schönen (Verfahren, um den röthlichen Ton in einen schwärzlichen zu verwandeln) in eben solcher Lösung, welche aber mit Essigsäure oder mit Chlorsilber versetzt worden, dargestellt sind. Die genannten Forscher überzeugten sich, daß bei der Operation des Schözens Schwefelsilber gebildet wird, welches gerade die Ursache des schwärzlichen Tones ist. Das Bild bläset ab, indem dieses Schwefelsilber entweder ein Hydrat bildet, oder in eine isomere Modification übergeht. Um die dunkle Färbung wieder herzustellen, genügt es, nach Davanne u. Girard, das Bild einige Stunden lang an einem dunkeln Orte in Wasser zu tauchen, welches auf 1 Liter 2 bis 3 Grm. Chlorgold enthält. Das Gold lagert sich an die Stelle des Silbers; man hat dann nur noch mittelst einer schwachen Lösung von unterschwefligs. Natron das gebildete Chlorsilber abzuwaschen. — Auch F. Hardwich (4) hat den Ursachen des Abblässens der positiven Bilder nachgeforscht und gefunden, daß das unvollkommene Waschen, der Gebrauch zu schwachen Lösungen von unterschwefligs. Natron, das unvorsichtige Einrahmen mit saurem oder moderigem Kleister, der Zutritt der Feuchtigkeit in dieser Beziehung unvortheilhaft wirken; daß man durch das Schönen mittelst

(1) Phot. Soc. Jourf. 1855, Nr. 28, 183. — (2) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 29, 145; Nr. 33, 215; Nr. 34, 226. — (3) Compt. rend. XLI, 666; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 806; Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 32, 199 u. 201. — (4) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 35, 240.

Goldsalzen (vgl. die vorhergehende Seite) dem Abblassen Verblässen  
der Bilder. vorbeugen kann.

Taupenot (1) schlägt vor, anstatt der kostspieligen Firnisse, welche man seither zum Schutze der negativen Collodionbilder anwendete, sich des Eiweißes zu bedienen. Auf das fertige gewaschene Collodionbild soll man eine kleine Menge Eiweiß gießen, welches 1 pC. Jodkalium enthält, dann abtropfen und trocknen lassen; nun soll man die Platte in das gewöhnliche Bad von essig-salpeters. Silberoxyd tauchen, waschen, mit unterschweflgs. Natron fixiren und abermals waschen. — Ein Verfahren, Lichtbilder auf Wachseleinwand zu übertragen, ist von Sire, Brun und Chapelle (2), beschrieben worden.

Von Testud de Beauregard (3) ist ein photographisches Verfahren angegeben worden, welches, von der Methode der Heliographie E. Becquerel's u. Niépce's (4) ganz abweichend, fixirbare Bilder mit natürlichen Farben unmittelbar durch die *camera obscura* liefern soll. Es besteht dieses Verfahren darin, daß man das Papier zuerst in eine Lösung von übermangans. Kali, welcher etwas Lackmustinctur zugesetzt ist, taucht, und nachdem es vorher getrocknet war, in eine zweite Lösung aus Ferridcyankalium, mit etwas Schwefelsäure angesäuert. Das so präparirte Bild wird ins Silberbad gebracht, nach der Lichtwirkung aber mit reinem Wasser gewaschen und in Lösung von unterschweflgs. Natron getaucht. Nachdem es nochmals mit Wasser gewaschen, bringt nach Beauregard ein Bad von neutralem galluss. Ammoniak die Farben lebhaft zum Vorschein. Photo-  
chromie.

(1) Compt. rend. XLI, 888; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 109; Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 84, 222; Nr. 85, 285 u. 247. — (2) Compt. rend. XLI, 409; Instit. 1855, 315; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 108. — (3) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 82, 195; Nr. 88, 207. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 225; f. 1849, 164; f. 1851, 208; f. 1852, 213 u. 215; f. 1853, 243; f. 1854, 197 f.

Photo-  
graphische  
Apparate.

Edwards (1) beschreibt die Einrichtung einer photographischen *camera* in Taschenformat. — B. Reade (2) empfiehlt die Anwendung von Gutta-Perchatafeln an der Stelle von Glasplatten. — Günter (3) schlägt vor, die *camera obscura* anstatt mit weißem (4), vielmehr mit blauem Papier auszukleiden, da dieß die chemisch anregenden Strahlen am Reinsten aussende. Horn (5) bemerkt jedoch, daß wegen zu geringer Helligkeit dieses Papier in der Kammer wirkungslos, also so gut wie schwarzes sei. Desgleichen hat Horn (6) auf die Vorzüge aufmerksam gemacht, welche das orangefarbene Glas als Lichtschirm bei Operationen im Finstern vor dem helleren canariengelben Glase habe. — R. Hunt (7) theilt mit, daß nach A. Gaudin's Erfahrungen unter allen gelben Gläsern nur die mit Silber gefärbten für die chemischen Strahlen undurchdringlich seien. — R. Dickson (8) beschreibt einen Apparat zur Darstellung der beiden zusammengehörigen stereoscopischen Bilder mittelst Einer Kammer. — Claudet und Dubosq (9) geben an, daß bei Anfertigung solcher stereoscopischer Bilder mit zwei Apparaten oder einer Kammer mit zwei Objectiven, je nach der Distanz des Objects, folgende Winkel der optischen Axen zu wählen sind:

Distanz	Winkel	Distanz	Winkel
5 Fuß	25°32'	10 Fuß	11°54'
6	19 42	12	9 56
7	16 56	15	7 57
8	14 50	18	6 37
9	13 12	20	5 58

(1) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 30, 161. — (2) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 36, 253. — (3) Dingl. pol. J. CXXXV, 872. — (4) Jahresber. f. 1850, 194. — (5) Dingl. pol. J. CXXXVI, 76, aus Horn's phot. Journ. III, Nr. 7. — (6) Dingl. pol. J. CXXXVII, 463, aus Horn's phot. Journ. IV, Nr. 6. — (7) Dingl. pol. J. CXXXVIII, 237, aus Horn's phot. Journ. 1855, Nr. 9. — (8) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 30, 170; vgl. Jahresber. f. 1853, 243. — (9) Dingl. pol. J. CXXXV, 489, aus Martin's Handb. der Photographie.

Moitessier (1) hat es vorthailhaft gefunden, die positiven Lichtbilder aus den negativen mittelst der *camera obscura* darzustellen, indem er sich durchfallenden Lichtes bedient. Selbst wenn das positive Bild die 4- bis 5fache Vergrößerung des negativen gab, fiel das Bild nach Moitessier noch feiner und schärfer aus, als bei dem gewöhnlichen Verfahren. Die Dauer der Lichtwirkung muß ihm zufolge von 20 Secunden bis zu 30 Minuten variiren, je nach der Intensität des Lichtes und dem Vergrößerungsverhältniß. Das so erhaltene positive Collodionbild ist übrigens nur schön im durchfallenden Lichte. Um es auch für die Beschauung im reflectirten Lichte geeignet zu machen, gießt Moitessier eine Lösung von Quecksilberchlorid darauf, und wenn es den gehörigen Ton angenommen hat, begießt er es mit einer Lösung von Kaliumcyanür oder unterschwefligs. Natron. Die Schatten, welche vorher häßlich grau waren, nehmen nun einen intensiv schwarzen Ton an. Moitessier beschreibt weiter das Verfahren, dem Bilde einen Grund von weißem Oelfirniss zu geben, oder es vom Glase abzuheben und es auf ein Blatt weißen Papiers zu übertragen.

Photo-  
graphische  
Apparate.

J. Schnaafs (2) beschreibt gleichfalls einen zur Vergrößerung der negativen Bilder dienenden Apparat, sowie eine Darstellungsweise transparent positiver Glaslichtbilder. Da bei der Vergrößerung das Licht sehr verdünnt wird, so muß das Papier für das positive Bild empfindlicher sein, als das gewöhnliche (3).

Niépce de Saint-Victor (4) bemerkt, daß als Aetzmittel für heliographische Gravirung auf Stahl sich ihm Jodwasser, bei 10° bis 15° bis zu goldgelber Färbung gesättigt, am Tauglichsten erwiesen habe. Man muß nach ihm das Jodwasser in Zwischenräumen von 10 Minuten

Heli-  
graphische  
Gravirung.

(1) Compt. rend. XL, 120. — (2) Dingl. pol. J. CXXXV, 807. —  
(3) Vgl. Jahresber. f. 1858, 284. — (4) Compt. rend. XL, 584; Instit.  
1855, 102; Dingl. pol. J. CXXXVI, 120.

Helio-  
graphische  
Gravirung.

etwa dreimal erneuern, um die gehörige Aetzung zu erhalten, und zudem fand es Nièpce für gut, immer zum Schlusse noch eine Aetzung mit einer äußerst verdünnten Salpetersäurelösung folgen zu lassen.

In einer weiteren Mittheilung beschreibt Nièpce (1) ein Verfahren, unmittelbar in der *camera obscura* zur Aetzung taugliche Bilder zu erhalten. Die Lösung von Asphalt in Benzol, welchem  $\frac{1}{8}$  Citronenöl (2) zugesetzt ist, muß zu diesem Zwecke dadurch, daß sie in einer nicht ganz gefüllten und gegen den Zutritt der Luft nicht völlig abgeschlossenen Flasche 0,5 bis 1 Stunde dem Sonnenlicht oder 5 bis 6 Stunden dem diffusen Tageslicht ausgesetzt wird, empfindlicher gemacht werden; doch wird das Bild nicht klar, sondern »verschleiert.« Ueberhaupt scheint Nièpce des Grades der Empfindlichkeit, welchen die Asphaltschichte annimmt, noch keineswegs sicher zu sein. Er empfiehlt vorläufige Proben, nach deren Ergebniß die Exposition der gefirnissten Platte in der Kammer zwischen einer halben und drei Stunden bei Sonnenlicht und zwischen 2 und 6 Stunden bei diffussem Lichte wechselt. Je empfindlicher man die Schichte vorher gemacht hat, desto weniger kann man nachher das Bild durch das anzuwendende Lösungsmittel (3) entblößen. Hat letzteres gewirkt, so muß der an der Platte haften gebliebene Firniß noch glänzen und in Farben spielen, wenn er die Garantie eines hinlänglichen Widerstandes gegen das Aetzmittel bieten soll. Die Räucherung mit Spieköldämpfen (4) fand Nièpce fortwährend vortheilhaft. Wenn man anstatt des oben empfohlenen Jodwassers zuerst Scheidewasser anwendet, so rath Nièpce, nicht zu tief zu ätzen und den Vertiefungen dann mit Jodwasser den Glanz zu benehmen, oder das sogenannte chemische Korn zu geben.

(1) Compt. rend. XLI, 549; Instit. 1855, 356; Dingl. pol. J. CXXXIX, 37; Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 35, 288. — (2) Jahresber. f. 1854, 201. — (3) Jahresber. f. 1853, 289. — (4) Jahresber. f. 1854, 202.

Als Anhang an obige Mittheilung bemerkt Nièpce, daß der heliographische Firniß sich im Vacuum sowohl, als in Stickstoffgas und Wasserstoffgas nicht verändert, daß es des Zusammenwirkens von Sauerstoff und Licht hierzu bedarf. Das Benzol kann durch den Einfluß der Luft allein gefärbt werden, wenn ihm nicht vorher durch Destillation alle harzigen oder bituminösen Stoffe genommen sind; aber es oxydirt sich nur bei gleichzeitiger Einwirkung des Lichts. Mehrmals destillirtes Benzol oxydirt sich auch unter diesen Umständen nur schwach.

Heliographische  
Gravirung.

Eine andere Methode der photographischen Gravirung ist von Salmon und Garnier (1) publicirt worden. Wenn man eine Kupferplatte Joddämpfen aussetzt, sie dann, mit einem negativen Bilde bedeckt, vom diffusen Tageslicht bestrahlen läßt, und sie hierauf mit einem mit Quecksilberkügelchen imprägnirten Baumwolleballen reibt, so hängt sich das Quecksilber nur da an, wo das Licht nicht einwirken konnte, entsprechend also den Lichtparthieen der abgebildeten Gegenstände. Führt man nun mit der geschwärzten lithographischen Walze über die Platte, so hängt sich die Schwärze nur an die nicht amalgamirten Theile der Platte an. Wird dann das Quecksilber mit einer Lösung von salpeters. Silberoxyd, welche mit Salpetersäure angesäuert ist, weggenommen und somit die Kupferfläche bloßgelegt, so kann man nun ätzen und erhält dadurch eine Platte für Hochdruck.

Ramsay (2) hat ein Verfahren Macpherson's mitgetheilt, Lichtbilder auf lithographischem Stein so darzustellen, daß Abzüge in der lithographischen Presse genommen werden können. Es wird Asphalt in Aether gelöst, eine kleine Menge Seife zugesetzt und die Lösung auf einen horizontal gerichteten lithographischen Stein ge-

Photo-  
lithographie.

(1) Phot. Soc. Journ. 1855, Nr. 35, 242, aus dem Bull. de la soc. Franc. de Photographie. — (2) Dingl. pol. J. CXXXVIII, 398, aus Civil-Engineers Journ. 1855, 890; Instit. 1855, 486.



Photo-  
lithographie.

gossen. Nachdem der Aether verdunstet ist, hat man einen gleichmäßigen lichtempfindlichen Ueberzug von Asphalt. Auf diesen wird nun ein negatives Lichtbild auf Glas oder Wachspapier gelegt und der Sonne ausgesetzt. Ein Bad von Aether nimmt nach der Lichtwirkung denjenigen Asphalt weg, auf welchen das Licht nicht gewirkt hat, und hinterläßt ein zartes Bild auf dem Stein. Dieses muß von dem Lithographen mit Gummi und Säure behandelt werden und ist dann zu Abzügen geeignet. Ramsay bemerkt, daß, wenn man ein positives anstatt eines negativen Lichtbildes auf mit Asphaltschichte überzogene Kupfer- oder Stahlplatten anwende, man bei demselben Verfahren auf diesen ein negatives Bild erhalte. Vergolde man alsdann in einem galvanoplastischen Bade, so adhäre das Gold nur an dem bloßgelegten Metalle, und wenn man hierauf den Asphalt mittelst Weingeist in gelinder Wärme beseitige, so könne man die nun bloßgelegten Linien des Bildes mit Salpetersäure ätzen.

Photogra-  
phische Ver-  
vielfältigung  
von Zeich-  
nungen.

Wenn man auf einen dünnen, einer Glasplatte gegebenen undurchsichtigen Ueberzug mit der Nadel Zeichnungen radirt, so lassen sich diese nachher photographisch vervielfältigen. Zwei derartige Methoden sind von Bastien (1) und von Harville u. Pont (2) beschrieben worden.

Magnetis-  
mus.  
Electro-  
magnetismus.

Gradlinige Electromagnete von ähnlicher Einrichtung, wie die von Nicklès (3) beschriebenen, an welchen aber die Pole zu dickeren Stücken erweitert sind, ohne gerade scheibenförmig zu sein, hat Cecchi (4) beschrieben.

Dub (5) hat Versuche mit doppeltschenkeligen Electromagneten angestellt, welche letztere so gestaltet sind, daß der eine Schenkel den andern ganz oder theilweise umgibt

(1) Compt. rend. XLI, 726; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 370. —  
(2) Compt. rend. XLI, 966. — (3) Jahresber. f. 1854, 304. — (4) Cimento  
I, 433. — (5) Pogg. Ann. XCIV, 573.

und die Windungen des magnetisirenden Drahts den zwischen beiden Schenkeln befindlichen Raum ausfüllen. Da die Electro-magnetismus. Eigenthümlichkeiten dieser Magnete schon in einer früheren Arbeit von Nicklès (1), welche Dub nicht gekannt zu haben scheint, beschrieben sind, so begnügen wir uns, aus der Arbeit des letzteren die von ihm gemachte Erfahrung hervorzuheben, daß die Kraft, womit ein Electromagnet dieser Art eine vom Strom durchflossene Spirale zwischen seine Schenkel hineinzog, bis zum dreifachen Betrag derjenigen Kraft gesteigert werden konnte, womit unter dem Einflusse desselben Stromes der Eisenkern, d. h. der innere, massive Schenkel allein, in dieselbe Spirale gezogen wurde. In beiden Fällen reichte der Kern bis auf  $\frac{3}{4}$  der Höhe der Spirale in dieselbe hinein, bei welcher Lage jedesmal das Maximum der Anziehung stattfand.

Gestützt auf die vorerwähnten, zum Theile in sehr großem Mafsstabe ausgeführten Versuche, hat Dub den ungefähren Verbrauch an Zink, Schwefelsäure und Salpetersäure berechnet, der bei einer electromagnetischen Maschine nach der Construction von Page (2) stattfindet. Hiernach soll eine Maschine von 10 Pferdekraften in je 24 Stunden einen Kostenanwand von 240 Thaler erfordern, wenn dabei die Stoffe zu den Preisen berechnet werden, wofür dieselben in Berlin zu erhalten sind. Mit Rücksicht hierauf hält sich Dub für gezwungen, der in Folge des mehrjährigen Schweigens über die Maschine von Page ohnedieß ziemlich allgemein verbreiteten Ansicht beizutreten, daß es nach dem jetzigen Standpunkte unserer Kenntnisse in der Electricitätslehre nicht möglich ist, die Dampfkraft mit Erfolg durch den Electromagnetismus zu ersetzen.

Secchi (3) hat in einer ausführlicheren Abhandlung Erd-magnetismus. über die Schwankungen in der Richtung und Gröfse der

(1) Jahresber. f. 1852, 222. — (2) Jahresber. f. 1850, 212; f. 1851, 235. — (3) Cimento I, 60. 273; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] XLIV, 246; Phil. Mag. [4] IX, 432.

Erdmagnetismus.

erdmagnetischen Kraft die Sätze zu begründen versucht, welche ihn schliesslich zu der Folgerung (in der ihm jedoch Sabine vorausgegangen war) leiteten, dass man die Sonne als einen Magneten von grosser Kraft zu betrachten habe, dessen magnetischer Einfluss sich bis auf die Erde erstreckte (1).

Langberg (2) hat Mittheilungen gemacht über Folgerungen, die er aus den jährlichen Variationen der Declination auf die Lage der magnetischen Axe der Sonne gezogen hat.

Sabine (3) berichtete über die secularen Schwankungen der Magnetnadel am Cap der guten Hoffnung und über Declinationsbeobachtungen, die in der Nähe des Caps auf dem Meere gemacht worden sind.

W. A. Norton (4) hat den Versuch gemacht, die periodischen Schwankungen der Declination und magnetischen Intensität zu erklären, indem er dieselben von electrischen Strömen ableitet, welche in den obersten Regionen der Atmosphäre unter dem Einflusse der Sonne erzeugt, sich nach allen Richtungen der Erdoberfläche entlang ausbreiten.

Während der Jahre 1849 bis 1852 hat Lamont an verschiedenen Punkten des Königreichs Bayern und den angrenzenden Ländern magnetische Messungen angestellt, deren Resultate, in einem besonderen Werke (5) niedergelegt, ihm die Grundlagen zur Verzeichnung des Laufes der magnetischen Curven lieferten. Aus den danach angefertigten magnetischen Karten (6) stellte sich heraus, dass in Bayern verschiedene Landstriche vorkommen, wo ein anomaler Stand des Erdmagnetismus statt hat.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 208. — (2) Phil. Mag. [4] X, 388. — (3) Phil. Mag. [4] X, 335. — (4) Sill. Am. J. [2] XIX, 183; XX, 26. — (5) Magnetische Ortsbestimmungen an verschiedenen Punkten des Königreichs Bayern und an einigen auswärtigen Stationen, I. Theil, München 1854. — (6) Magnetische Karten von Deutschland und Bayern nach den neuen bayerischen und österreichischen Messungen, München 1854.

Durch fortgesetzte Messungen während des Herbstes 1854, welche zunächst bezweckten, die Form dieser Störungen genauer zu bestimmen (1), wurde Lamont zu der folgenden Hypothese über die magnetischen Verhältnisse der Erde geleitet: Die Erde besteht aus einem kugelförmigen, compacten, magnetischen Kern mit mehr oder minder beträchtlichen Erhöhungen, dann aus einem dünnen Ueberzuge von lockerem Gefüge, größeren und kleineren Felsenstücken und fein zertheilten Substanzen. Wenn eine Bergspitze des Kerns der Erdoberfläche nahe kommt, so übt sie einen ihrer Grösse entsprechenden Einfluss aus und ändert mehr oder weniger den Verlauf der magnetischen Curven.

Erdmagnetische Bestimmungen für viele Orte des russischen Reiches finden sich in den *Annales de l'observatoire physique centrale de Russie*; die allgemeineren Resultate in den von Kupffer erstatteten *Comptes rendus annuels* dieses Instituts.

Mittheilungen von Quetelet (2) enthalten Messungen der Declination und Inclination, sowohl von ihm selbst im April 1855 in Brüssel, wie von A. Erman im August 1853 in Berlin und an verschiedenen Puncten von Frankreich und Spanien ausgeführt.

Der Director des astronomischen Observatoriums zu Kairo, Mahmoud (3), hat während einer Reise im nördlichen und mittleren Europa im Sommer 1854 Messungen angestellt, in der Absicht die Aenderungen kennen zu lernen, welche die Intensität des Erdmagnetismus seit dem Jahre 1829 erfahren hat. Das allgemeine Resultat der Beobachtungen, welche er theils selbst gemacht, theils gesammelt hat, war, daß die horizontale Composante des Erdmagnetismus fast überall, wo Vergleichen gemacht worden waren, seit 25 Jahren eine merkliche Vergrößerung erfahren zu haben scheint; eine Vergrößerung, die gleich-

(1) Pogg. Ann. XCV, 476. — (2) Instit. 1855, 248. — (3) Instit. 1856, 61.

Erd-  
Magnetismus.

wohl für verschiedene Orte nicht dieselbe ist, z. B. in Oestreich, wenigstens in Wien und Prag größer ist, als in Preußen und Belgien.

Eine spätere Arbeit desselben Verfassers berichtet über Messungen der magnetischen Intensität zu Brüssel und Paris, so wie der Inclination an dem letztern Orte (1).

W. Zenger (2) hat in einer, wie es scheint, physikalischen Probearbeit zwei Methoden, die *Inclination* unter Beihilfe eines electrischen Stroms mit der Tangentenboussole zu messen, theoretisch erläutert. Diese Methoden erfordern eine Boussole nach Art der Schmidt'schen *astatischen Nadel* so eingerichtet, daß die um eine feste Axe bewegliche Magnetnadel sammt dem sie umgebenden Ringe in jede Lage zum Horizont gebracht werden könnte. Gesetzt nun, mittelst einer solchen Tangentenboussole werde die Ablenkung der Nadel, bewirkt durch einen beständigen Strom, genau gemessen, einmal während sie in der Horizontalebene, dann während sie in der den magnetischen Meridian winkelrecht durchschneidenden Verticalebene schwingt, so würde sich aus diesen beiden Daten der Winkel der Inclination ableiten lassen. Dies ist der leitende Gedanke für das eine Verfahren. Das andere stützt sich auf die Thatsache, daß die Nadel richtungslos wird, wenn ihre Schwingungsebene die Richtungslinie der Inclination genau winkelrecht durchschneidet. Durch diese Eigenschaft hat man es, wenigstens theoretisch, in der Hand, der Nadel jeden beliebigen Grad der Empfindlichkeit als Anzeiger electrischer Ströme zu geben, man braucht sie nur der astatischen Stellung möglichst nahe zu bringen. Zenger zeigt nun, daß wenn man in zwei Stellungen, die eine diesseits, die andere jenseits des astatischen Punctes gewählt, die von einem unveränderlichen Strome abhängige Ablenkung bestimmt, aus den so gewonnenen Daten der Inclinationswinkel abgeleitet werden kann. — Die Brauchbarkeit weder der einen noch

(1) Instit. 1855, 379. — (2) Wien. Acad. Ber. XV, 45. 401.

der andern dieser Verfahrungsweisen ist experimentell geprüft worden. Die erste wirkliche Anwendung der astatischen Nadel, oder wie sie von Zenger genannt wird, der *Aequatorialboussole*, als Galvanometer ist übrigens schon im Jahr 1822 von G. G. Schmidt (1) gemacht worden. Derselbe benutzte damals die durch einen und denselben Strom sowohl in der horizontalen, wie in der verticalen Schwingungsebene bewirkten Ablenkungen in sehr scharfsinniger Weise, um daraus das Gesetz der ablenkenden Kraft des Stroms auf die Entfernung abzuleiten.

Aus einer Zusammenstellung von Beobachtungen des Nordlichts, welche Hansteen (2) während einer Periode von 16 Jahren, von 1837 bis 1853, gemacht hat, scheint sich zu ergeben, daß das Nordlicht einer jährlichen Periode gehorcht und jährlich zwei sehr deutlich ausgeprägte Maxima und Minima darbietet. Die ersteren entsprechen den Tag- und Nachtgleichen, die letzteren den Zeitpunkten des höchsten und niedrigsten Standes der Sonne.

Plücker hat aus seinen Versuchen (3) über das Verhältniß des in verschiedenen Substanzen inducirten Magnetismus zu der inducirenden Kraft, bei welchen sich übrigens das quadratische Verhältniß der Anziehungen und Abstofsungen nicht in gleicher Reinheit herausgestellt hatte, wie bei früheren von Becquerel und Tyndall mittelst der Drehwage und der Methode der Schwingungen angestellten Versuchen, gefunden, daß beim Stahl die Proportionalität zwischen inducirender und inducirter Kraft noch für höhere Werthe der ersteren fortbesteht, als beim weichen Eisen. Geleitet von theoretischen Gesichtspuncten hat er daraus geschlossen, daß der Widerstand, welchen

(1) Gilb. Ann. LXX, 243. — (2) Instit. 1854, 334; Arch. ph. nat. XXVIII, 136. — (3) Jahresber. f. 1854, 212 bis 216.

Coërcitiv-  
kraft.

harter Stahl der Magnetisirung entgegenstellt, geringer sei, als beim Eisen, wenn auch das Inductionsvermögen des letzteren Körpers an sich überwiege. Der genannte Physiker hat nun durch neue Versuchsreihen (1) seine früheren Beobachtungsergebnisse bestätigt. Einerseits halbkugelförmig abgerundete Knöpfe von glashartem Stahl, gelbem Stahl, blauem Stahl und weichem Eisen wurden auf fünf Magnete verschiedener Stärke, die mit gleichermaßen abgerundeten Polflächen versehen waren, aufgesetzt, und mittelst Gegengewichten an einer Wage abgerissen. Es ergaben sich dabei folgende Masse der Anziehung :

	Glasharter Stahl		Gelber Stahl		Blauer Stahl		Weiches Eisen
I.	0,1225	Grm.	0,268	Grm.	0,340	Grm.	0,405 Grm.
II.	1,1000	"	1,725	"	2,210	"	2,625 "
III.	18,4	"	25,0	"	29,9	"	36,0 "
	18,2	"	24,3	"	29,7	"	34,6 "
IV.	238	"	261	"	298	"	331 "
V.	1149	"	1245	"	1438	"	1572 "

Nimmt man die Anziehungen bei dem glasharten Stahl in den fünf Versuchsreihen zur Einheit, so ergeben sich für die übrigen Körper folgende Werthe :

	Gelber Stahl		Blauer Stahl		Weiches Eisen
I.	2,18	Grm.	2,78	Grm.	3,31 Grm.
II.	1,72	"	2,21	"	2,62 "
III.	1,35	"	1,63	"	1,98 "
IV.	1,12	"	1,38	"	1,42 "
V.	1,08	"	1,25	"	1,37 "

Hieraus ersieht man deutlich, daß der Stahl, je härter er ist, durch Induction um so schwächer magnetisirt wird, andererseits aber, bei wachsender inducirender Kraft, in um so rascher zunehmendem Verhältnisse. Uebrigens sind diese Thatsachen eigentlich nicht neu, und es scheint nicht, als ob ihnen gegenüber es nöthig sei, die seither üblichen Vorstellungen über Coërcitivkraft zu modificiren, also namentlich Körpern, wie dem weichen Eisen, die größte

(1) Pogg. Ann. XCIV, 28; Phil. Mag. [4] IX, 518.

Coërcitivkraft zuzuschreiben, weil bei ihnen am Frühesten die Proportionalität der inducirten mit der wachsenden inducirenden Kraft aufhört zu bestehen. Sollte der verdiente Physiker in der That mißverstanden worden sein, so könnte dies doch nur daher rühren, daß er ein in ganz bestimmtem Sinne in die wissenschaftliche Sprache aufgenommenes Wort in einer hiervon ganz abweichenden Bedeutung gebrauchte.

Coërcitiv-  
kraft.

E. Becquerel (1), welcher, wie wir früher mittheilten (2), den specifischen Magnetismus einer größeren Anzahl von Körpern in den drei Aggregatzuständen mittelst der Drehwage gemessen hatte, glaubte in Anbetracht des besonderen Interesses, welches die magnetische Eigenschaft des Sauerstoffgases und der atmosphärischen Luft bietet, und mit Rücksicht darauf, daß Plücker (3) nach der Methode gewöhnlicher Wägungen ziemlich abweichende Werthe gefunden hatte, seine Resultate bezüglich jener Gase durch Messungen nach einer der Plücker'schen ähnlichen Methode controliren zu müssen. Er bediente sich sehr dünner Glasballons von 140 bis 250 Cubikcentimeter Gehalt, welche indessen noch Widerstand genug boten, um luftleer gemacht werden zu können. Sie gingen in eine 8 bis 10 Centimeter lange Röhre aus, an deren Ende sich ein Messinghahn befand. Diese Ballons wurden an einer Wage, welche noch  $\frac{1}{4}$  Milligramm angab, so aufgehängt, daß die Kugel in der Mitte zwischen den zwei 7 Centimeter dicken Armen eines Hufeisenmagnetes, welcher senkrecht aufgestellt war, schwebte. An die horizontalen Endflächen desselben waren Anker von weichem Eisen angesetzt, welche nach Innen so sphärisch ausgehöhlt waren, daß sie eine concentrische Hülle in 5 bis 10 Milli-

Magnetische  
Kraft des  
Sauerstoffs.

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 209; im Ausz. Compt. rend. XL, 910; Instit. 1855, 129; Arch. ph. nat. XXIX, 146; Phil. Mag. [4] IX, 474. — (2) Jahresber. f. 1849, 186; f. 1850, 217. — (3) Jahresber. f. 1851, 247; vgl. auch Jahresber. f. 1847 u. 1848, 253 u. f.



Magnetische  
Kraft des  
Sauerstoffs.

meter Abstand um den Glasballon bildeten. Becquerel legt besonderen Werth darauf, daß die Ballons nicht wie bei Plücker's Versuchen in unmittelbare Berührung mit dem Magneten kamen, weil nach seiner Ansicht dadurch eine vorwiegende Einwirkung auf die Glasmasse und die daran hängende Luft vermieden wurde.

Zur Erregung des Magnetismus bediente sich der genannte Forscher 10 bis 60 Bunsen'scher Elemente und die Stromstärken maß er mit einer Sinusboussole. Da der erregte Magnetismus nicht durchgängig der Stromstärke proportional war, sondern bei stärkeren Strömen hinter dem proportionalen Verhältniß zurückblieb, so leitete Becquerel die vergleichenden Resultate für verschiedene Substanzen nur aus solchen Versuchen her, welche bei nahe gleicher Stromstärke angestellt waren. Er fand folgende Werthe :

Substanzen	Specif. Magnetismus nach Volumen	Substanzen	Specif. Magnetismus nach Volumen
Sauerstoffgas .	+ 0,1823	Galvan. Kupfer .	— 1,41
Stickoxydgas .	+ 0,0498	Reines Silber .	— 2,32 *)
Luft .	+ 0,0383	Reines Gold .	— 3,47 **)
Wasser .	— 1	Natürl. Gold .	— 2,41
Reines Kupfer .	— 1,68	Wismuth .	— 22,67

\*) Gehämmertes Silber hatte den spec. Magnetismus — 2,5.

\*\*) Diese Zahl wurde durch Versuche mit der Drehwaage gefunden.

Bezüglich des Sauerstoffgases hatten die älteren Versuche Becquerel's mit der Torsionswaage den Werth + 0,1910 ergeben, während Faraday + 0,1811 gefunden hatte. Der Magnetismus der Luft ist fast genau so groß, als er sich aus dem Verhältniß des Sauerstoffgases in der Luft berechnet, so daß das Stickstoffgas als magnetisch indifferent erscheint. Faraday hatte einen etwas kleineren Werth = 0,0352 für den Magnetismus der Luft gefunden. Der spezifische Magnetismus des Sauerstoffgases wurde von Becquerel dem Drucke, also der Dichte proportional gefunden. Mit steigender Temperatur nahm die magnetische Kraft äußerst wenig ab, für 1° Temperaturerhöhung um

weniger, als  $\frac{1}{1000}$  der Wirkung, welche das Gas bei  $14^{\circ}$  zeigt.

Magnetische  
Kraft des  
Sauerstoffs.

Versuche mit gesättigten Lösungen von Chlor, schwefliger Säure und Ammoniak in Wasser, welche in dem Glasballon an der Wage aufgehängt wurden, gaben Becquerel folgende Resultate :

Wasser	. . . . .	— 1
Gesättigte Lösung von Ammoniak	. . . . .	— 1,0140
„ „ „ schwefliger Säure	. . . . .	— 1,0247
„ „ „ Chlor	. . . . .	— 1,0098.

Da die erstere Lösung 500 Volumina, die zweite 50, die dritte 2 Volumina Gas enthielt, so ergibt sich für die magnetische Wirkung der Gase selbst :

Wasser	. . . . .	— 1
Ammoniakgas	. . . . .	— 0,0020
Schweflige Säure	. . . . .	— 0,0005
Chlor	. . . . .	— 0,0046.

Faraday (1) hat in einer Abhandlung über Theorie des Magnetismus seine Ansicht dahin ausgesprochen, daß weder die Annahme zweier magnetischer Flüssigkeiten, noch die Ampère'sche Hypothese der Molecularströme, welche W. Weber (2) auf den Diamagnetismus ausgedehnt hat, den sämtlichen magnetischen Erscheinungen in befriedigender Weise Genüge thun; sowie auch manche theoretische Begriffe, wie z. B. derjenige der Polarität, noch keineswegs genügend festgestellt seien. Der genannte Forscher hält seinerseits die Ueberzeugung fest, daß die diamagnetischen Phänomene nicht durch eine Polarität bedingt seien, welche derjenigen des Eisens entgegengesetzt sei, sondern daß darin nur der Unterschied der Einwirkung des erregenden Magneten auf die diamagnetische Substanz und das umgebende Mittel zu Tag trete, was im Wesentlichen auf die von E. Becquerel (3) schon vor mehreren Jahren aufgestellte Theorie herauskommt, wonach man alle Körper in eine Reihe bezüglich ihrer specifischen magnetischen

Theorie des  
Magnetismus.

(1) Phil. Mag. [4] IX, 81; vgl. auch Sill. Am. J. [2] XXI, 262. —

(2) Jahresber. f. 1852, 241. — (3) Jahresber. f. 1849, 186.

Theorie des  
Magnetismus.

Kraft ordnen kann, und der leere Raum bezüglich seines specifischen Magnetismus zwischen die diamagnetischen und die paramagnetischen Körper zu stellen ist. Faraday nimmt freilich dabei noch die physische Existenz der magnetischen Kraftlinien und ein magnetisches Leitungsvermögen für alle erregbaren Substanzen in Richtung jener Linien an. Eines seiner Argumente gegen die Annahme einer diamagnetischen Polarität ist darauf gegründet, daß, wie Tyndall bewies, die Intensität der diamagnetischen Kraft des Wismuths durch Compression in Richtung der Druckkraft gesteigert werden kann. Es sei ersichtlich, daß, wenn die einzelnen Theilchen dem Eisen entgegengesetzt unter dem Einflusse eines Magneten erregt würden, das Nämliche auch unter dem Einflusse eines bereits diamagnetisch polar erregten Wismuththeilchens der Fall sein müsse. Danach müsse in einem Wismuthstäbchen die durch von Außen wirkenden Magnetismus erregte diamagnetische Kraft durch gegenseitige Einwirkung der Theilchen des Wismuths selbst geschwächt werden, und dies offenbar um so mehr, je näher diese Theilchen einander gelagert seien — ein offener Widerspruch mit Tyndall's Erfahrung. Wir gehen indessen auf die übrigen Betrachtungen Faraday's, welche den Kraftlinien und der Erörterung entgegengesetzt polarer Erscheinungen gewidmet sind, nicht näher ein. In letzterer Beziehung insbesondere verbreitet sich Faraday über die Erscheinungen, welche ein magnetisches Feld darbietet, das durch Umschließen mit sechs, vier oder drei gleichnamigen Polen ganz oder theilweise magnetisch neutralisirt ist.

Tyndall (1) glaubt gerade in der magnetischen Wirkung der Zusammendrückung ein *experimentum crucis* gefunden zu haben, welches nach seiner Ansicht die Unrichtigkeit der Becquerel-Faraday'schen Hypothese über die Ursache der diamagnetischen Erscheinungen schlagend darthun soll. Ein Würfel aus unfühlbar feinem Staub von

(1) Phil. Mag. [4] IX, 205; im Ausz. Ann. ch. phys. [8] XLV, 124.

kohlens. Eisenoxydul geformt und auf das Ende des horizontalen Armes einer Drehwage aufgelegt, wird vom Magneten angezogen. Wird derselbe in einer seiner drei Axenrichtungen zusammengepresst, so ist die Anziehung durch den nämlichen Magnetstab kräftiger, wenn die Richtung der Compression in die Verlängerung der Magnetaxe gebracht wird, als bei einer anderen Orientirung des Würfels. Da die Masse des von dem Würfel verdrängten magnetischen Mediums bei allen Lagen des ersteren ungeändert bleibt, so ist offenbar die Anziehung des Magnetes auf die Masse des Würfels selbst durch die Verdichtung vergrößert. Denkt man sich nun den specifischen Magnetismus des Würfels im Verhältniß zu dem des umgebenden Mittels abnehmen, und endlich kleiner, als dieser letztere werden, so müssen dann die Erscheinungen des Diamagnetismus hervortreten, ein Fall, welchen man in einem aus feinem Wismuthpulver geformten Würfel verwirklicht sieht. Wenn man aber einen solchen Würfel ebenfalls in einer Richtung comprimirt, so müßte, schließt Tyndall, auch in diesem Falle die Anziehung des Magnetes auf die Masse des Würfels (welche ja nach der Becquerel-Faraday'schen Hypothese auch bei den diamagnetischen Körpern noch vorhanden ist) in Richtung der Compression am Stärksten sein, oder es müßte in dieser Richtung die diamagnetische Abstofsung am Schwächsten sich äußern. Aber gerade das Umgekehrte findet bekanntlich statt. Ebenso müßte der mit dem kohlens. Eisenoxydul isomorphe Kalkspath in Richtung der Hauptaxe die schwächste diamagnetische Abstofsung erleiden, während der Versuch auch hier das Gegentheil zeigt.

Diese Erörterung Tyndall's hat Gegenbemerkungen von verschiedenen Seiten hervorgerufen. Zunächst bemerkt Faraday (1), es sei überhaupt nicht ausgemacht, ob durch Zusammendrückung des Wismuths

(1) Phil. Mag. [4] IX, 258.

Theorie des  
Magnetismus.

dessen Masse verdichtet werde, da nach Versuchen von Marchand und Scheerer (1) das Gegentheil stattzufinden scheine. Manche Phänomene seien übrigens durch die seither aufgestellten Theorien des Magnetismus nicht erklärt, vielmehr mit denselben in Widerspruch, nämlich: 1) daß die Richtung und Polarität der magnetischen Kraftlinien immer unzweideutig durch einen electrischen Strom angezeigt werde, der in einem im Bereiche jener Kraftlinien sich bewegenden Metalle rege werde, 2) daß die polaren Gegensätze des Magnetismus und der Electricität immer in nothwendig gegenseitiger Beziehung aufträten. — W. Thomson (2) zeigt durch eine näher eingehende Demonstration, daß die Diamagnetisirung einer linearen Reihe von Wismuththeilchen durch Magnetpole durch gegenseitige Einwirkung der Wismuththeilchen aufeinander geschwächt werde, wenn die Reihe in die Richtung der Kraftlinien fällt, daß dagegen die diamagnetische Erregung erhöht werde in einer zu den Kraftlinien rechtwinkeligen Lage. Werden die Linie der Theilchen schief gegen die Kraftlinien gerichtet, so mache die Magnetaxe jedes Theilchens, anstatt diesen Linien parallel zu sein, einen kleinen Winkel mit denselben, und die hieraus hervorgehenden Kräftepaare müßten nothwendig die Längedimension des Wismuths, wenn dessen Theilchen fest untereinander verbunden seien, den Kraftlinien parallel richten, während doch die That- sachen diesem Schlusse offenbar entgegenstünden. — Williamson (3) hat bezüglich des Tyndall'schen *experimentum crucis* zu erinnern, daß bei den damit in Verbindung gesetzten Schlüssen das in den Zwischenräumen des Wismuths gelagerte magnetische Medium unberücksichtigt geblieben sei. Wenn ein Würfel von kohlen. Eisenoxydul durch Compression magnetischer werde, so beweise dies

(1) Gmelin, Handb. d. Chemie, 4. Aufl., II, 847. — (2) Phil. Mag. [4] IX, 290. — (3) Phil. Mag. [4] IX, 541; London R. Soc. Proc. VII, 306; Instit. 1855, 334.

nur, daß die damit verbundene Verringerung des in den Zwischenräumen gelagerten magnetischen Mediums mehr als ausgeglichen werde durch die magnetischen Krystalltheilchen, welche an die Stelle treten. Bei dem kohlen. Kalke sei der Fall der umgekehrte, daher der stärkere Diamagnetismus in Richtung der Compression. Bei beiden Körpern sei, wenn sie noch ihre anfängliche Krystallgestalt hätten, die optische Axe die Richtung, in welcher die Materie über die Theilchen des dazwischengelagerten Mediums am Entschiedensten bezüglich der magnetischen Wirkung überwiege. — A. Hirst (1) hat sich durch diese Bemerkungen Williamson's veranlaßt gesehen, die vereinten Wirkungen eines Magnetes auf die materiellen Theilchen eines Körpers und auf diejenigen des dazwischengelagerten Mediums unter verschiedenen Voraussetzungen näher zu untersuchen, indem er dabei den von Tyndall bezeichneten Fall eines in einer einzigen Richtung comprimierten Würfels vor Augen hatte. In den beiden ersten Fällen, — 1) wenn die anziehende Kraft des Magnetes auf das dem Würfel eingelagerte Medium die gleiche in jeder Richtung gegen die Compressionslinie ist, 2) wenn die anziehende Kraft des Magnetes auf das Medium in der nämlichen Richtung am Größten ist, in welcher auch die ponderablen Theile des Würfels am Stärksten angezogen werden —, gilt unbedingt Tyndall's Folgerung, daß auch bei diamagnetischen Körpern die Anziehung in der Compressionsrichtung vergleichungsweise am Größten, die Abstoßung also am Geringsten sein müßte. In dem dritten von Hirst betrachteten Falle dagegen, wenn man nämlich annähme, die Wirkung des Magnetes auf das eingelagerte Medium sei jedesmal senkrecht auf diejenige Richtung am Stärksten, in welcher die materiellen Theile am Stärksten afficirt werden, liefse sich eine solche Abnahme der letzteren Wirkung denken, daß in der That eine diamagnetische

(1) Phil. Mag. [4] X, 442; Instit. 1856, 146.

Theorie des  
Magnetismus.

Substanz in der Richtung der größten Dichte (der Compression) am Kräftigsten von einem Magnetpole abgestoßen würde. Es sei demnach, wenn man diesen letzteren, allerdings wenig wahrscheinlichen Fall mit berücksichtige, das von Tyndall vorgeschlagene *experimentum crucis* nicht völlig stichhaltig. Noch weniger aber sei von Williamson dargethan, daß die Thatsachen in Einklang mit der Becquerel-Faraday'schen Hypothese stehen und man der Annahme einer diamagnetischen Polarität entbehren könne.

Tyndall (1) hat auf W. Thomson's oben mitgetheilte Bemerkungen eine kurze Erwiderung gegeben, welche Thomson (2) zu nochmaligen Erörterungen Gelegenheit gab.

W. Thomson (3) hat eine Anzahl von Sätzen in elementarer Weise bewiesen, welche sich auf die Wirkungen beziehen, denen eine Magnetnadel im Felde ungleichförmig vertheilter magnetischer Kraft, je nach ihrer Lage bezüglich zu den Kraftlinien, ausgesetzt ist. I. Die Kraft, welche auf einen Punkt einer gekrümmten Kraftlinie ausgeübt wird, ändert sich am Raschesten nach der Richtung der Normale, indem sie in der Richtung nach dem Krümmungsmittelpunkt zunimmt. II. Die Zunahme der magnetischen Kraft in dieser Richtung innerhalb einer sehr kleinen Strecke verhält sich zur vollen Intensität, wie jene kleine Strecke zum Krümmungshalbmesser. III. Die totale Intensität variirt nicht von einem Punkt zu einem sehr nahegelegenen in einer zur Krümmungsebene senkrechten Richtung. IV. Eine sehr kurze, unendlich dünne, gleichmäfsig longitudinal magnetisirte Magnetnadel, welche mit ihren beiden Enden in der nämlichen Kraftlinie eines magnetischen Feldes gelegen ist, erfährt eine Einwirkung, welche Resultante ist einer longitudinalen Kraft gleich dem Unterschied der auf ihre Endpunkte wirkenden Kräfte und einer zweiten rechtwinkelig zu der Nadel durch ihre Mitte gehenden Kraft, gleich dem

(1) Phil. Mag. [4] X, 422. — (2) Phil. Mag. [4] XI, 66. — (3) Phil. Mag. [4] IX, 241.

Unterschied der wirklich auf ihre Endpunkte wirkenden Kraft und derjenigen, welche darauf wirken würde, wenn die Nadel in der Krümmungsebene der Kraftlinie um ihre eigene Länge nach einer oder der anderen Seite verschoben würde. V. Die resultirende Kraft eines unendlich kleinen, längs einer Kraftlinie gerichteten Magnetes fällt in die Richtung der raschesten Aenderung der Totalintensität des Feldes und ist gleich dem magnetischen Moment der Nadel, multiplicirt mit der Aenderung der Totalintensität für die Einheit der Entfernung. Sie fällt in die Richtung der wachsenden Totalintensität, wenn der Magnet in stabiler Gleichgewichtslage, d. h. so liegt, wie das magnetische Feld selbst seine Pole kehren würde. Dagegen fällt die Resultante in die entgegengesetzte Richtung bei umgekehrter (labiler) Gleichgewichtslage des kleinen Magnetes. — Unter die zahlreichen Folgerungen aus diesen Sätzen kann Thomson sich nicht entschlagen, auch diejenige aufzunehmen, daß eine Kugel einer diamagnetischen Substanz im magnetischen Felde eine Einwirkung nach solcher Richtung (vgl. Satz V) erfahre, als ob ihre Pole umgekehrt wie bei einer Kugel von weichem Eisen lägen. Uebrigens gelangt er auch zu der schon angedeuteten, in der oben besprochenen Controverse angewendeten Folgerung, daß eine lineare Reihe fest unter einander verbundener Wismuthkugeln zwei Gleichgewichtslagen im magnetischen Felde habe, eine *labile* rechtwinkelig zu den Kraftlinien, und eine *stabile* in Richtung der Kraftlinien.

Tyndall (1) hat eine größere Zahl für die Theorie der magnetischen und diamagnetischen Erscheinungen wichtiger Fragen einer Revision unterworfen, und namentlich von dem Gesichtspunct aus, welchen er gemeinschaftlich

(1) Phil. Trans. f. 1855, Part I; Phil. Mag. [4] X, 153 u. 257; im Ausz. Phil. Mag. [4] IX, 387; Ann. ch. phys. [3] XLIV, 505; vgl. auch Sill. Am. J. [2] XIX, 24; XX, 114; Instit. 1855, 80, 228 und 375; Arch. ph. nat. XXX, 229.



Theorie des  
Magnetismus.

mit Knoblauch (1) bezüglich der Abhängigkeit der magnetischen Erscheinungen von der mehr oder minder dichten Gruppierung der materiellen Theilchen nach gewissen Richtungen festgestellt hatte, interessante Aufschlüsse gegeben. Auf die klare übersichtliche Darstellung des dermaligen Standpunctes der magnetischen Theorien, welche Tyndall einleitungsweise giebt, gehen wir hier nicht ein, weil darin nur bereits Bekanntes mitgetheilt ist. In einem folgenden Abschnitte theilt der genannte Physiker Resultate einer Untersuchung über die Richtung mit, welche Würfel aus 35 verschiedenen Holzarten zwischen den Magnetpolen annehmen. Sie stellten sämmtlich ihre Faserrichtung äquatorial; auch wurden sie sämmtlich diamagnetisch abgestoßen, mit Ausnahme von schwarzem Eichenholz, welches, wie Tyndall annimmt, in eisenhaltigem Wasser gestanden und dadurch scheinbar paramagnetisch geworden war, während doch die äquatoriale Stellung der Faserrichtung immer noch die diamagnetische Natur der Holzmasse selbst verrieth.

In dem folgenden Abschnitte behandelt Tyndall das zuerst von Plücker (2) constatirte Phänomen, daß manche Körper, wie z. B. Holzkohle, Holzrinde, sich in nächster Nähe zwischen zwei Magnetpolen äquatorial, in einiger Abstände aber, wenn sie vertical über die Mitte des Feldes gehoben oder unter dasselbe hinabgesenkt wurden, axial richten. Plücker hatte diese Erscheinung aus dem Zusammenwirken zweier entgegengesetzter Kräfte, einer attractiven und einer repulsiven, erklärt, indem er annahm, daß die letztere mit wachsender Entfernung rascher abnehme, als die erstere; eine Hypothese, welche übrigens seitdem durch Messungen von Becquerel (3) und Tyndall (4) sich als nicht stichhaltig erwiesen hatte. Tyndall untersuchte nun das bezügliche Verhalten von 37 verschie-

(1) Jahresber. f. 1850, 224. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 257; f. 1852, 251. — (3) Jahresber. f. 1850, 219. — (4) Jahresber. f. 1851, 259.

denen Körpern, zum Theil natürlichen Krystallen, oder Wismuthstücken, zum Theil aus gepulverten Substanzen gebildeten Cylindern und Scheiben. Das Verhalten dieser zahlreichen und in magnetischer Beziehung sehr verschiedenartigen Substanzen zeigte die größte Uebereinstimmung. Alle paramagnetischen Substanzen richteten zwischen den Polen ihre längste Dimension axial, und wenn sie gehoben oder gesenkt wurden, äquatorial; alle diamagnetischen Substanzen nahmen in der Mitte des magnetischen Feldes die äquatoriale, oberhalb und unterhalb desselben die axiale Stellung an. Diese Aenderung der Stellung wurde aber niemals wahrgenommen, wenn die Körper in Kugelform angewendet wurden. Kugeln von Kalkspath richteten die optische Axe in den drei Lagen äquatorial, eine Kugel aus comprimирtem Wismuth richtet die Compressionslinie ebenso, eine Kugel von comprimирtem Eisenspath richtet die Compressionslinie in den drei Lagen axial. Diese Wirkung der Structur war aber in allen obengenannten Versuchen durch die Kräfte, welche durch die vorherrschende Längendimension der Substanzen ins Spiel gesetzt wurden, überwunden, und Tyndall hatte die Anordnung immer so getroffen, daß beide Arten von Wirkungen in der That einander immer entgegengesetzt waren. Aus diesem Gegensatze erklärt denn auch der genannte Physiker, nachdem er die beiden hier ins Spiel tretenden Richtkräfte noch an einer größeren Zahl interessanter Beispiele, welche wir leider hier nicht näher erörtern können, in's hellste Licht gesetzt hat, das oben angeführte Verhalten. Unmittelbar zwischen den Polspitzen machte sich der Einfluß der Längendimension überwiegend geltend, so daß diese bei diamagnetischen Körpern äquatorial, bei paramagnetischen axial gerichtet wurde. Wenn aber die Substanzen durch Heben oder Senken in ein magnetisches Feld von größerer Gleichmäßigkeit versetzt wurden, trat der Einfluß der Structur in's Uebergewicht, die Körper mußten sich, bei der einmal getroffenen Anordnung, um einen rechten Winkel drehen.

Theorie des  
Magnetismus.

Wie sehr die Beschaffenheit des magnetischen Feldes von Einfluss ist, zeigten Versuche mit Stäbchen aus 31 verschiedenen Holzarten, welche trotz ihres evident dargethauenen diamagnetischen Characters in der Mitte eines zwischen flachen Polflächen begriffenen magnetischen Feldes ihre Längensaxe, welche zweimal so groß als die Dicke war, axial richteten. Dafs davon nicht die Wirkung der Faserichtung, welche rechtwinkelig zur Längensaxe stand, Ursache war, bewies Tyndall dadurch, dafs er diese Richtung vertical, also in die Verlängerung des Aufhängefadens brachte. Zudem verhielten sich Stäbchen aus Wachs, Schwefel, Hirschhorn ebenso wie das Holz. Tyndall bemerkt zur Erklärung, dafs hier die magnetische Intensität von der Mitte des Feldes aus in äquatorialer Richtung rascher zunehme, wegen der Annäherung an die Polkanten, als in der axialen, nach der Mitte der Polflächen gerichteten Linie. Die Längensaxe der diamagnetischen Substanzen bewege sich daher in diesem Falle nach den Orten der geringsten magnetischen Intensität, indem sie sich axial richte.

In einer gröfseren Reihe von Versuchen, bei welchen die Methode von Schwingungen zur Ermittlung der anziehenden oder abstofsenden Kraft eines Electromagnetes auf weiches Eisen, Wismuth, Eisenspath, Eisenvitriol, natürlichen Schwefel und Kalkspath angewendet wurde, bestätigte Tyndall, dafs jene Kräfte sich wie das Quadrat des inducirenden Magnetismus verhielten, welcher seinerseits der Stromstärke proportional angenommen werden konnte (1). Nur bei den höchsten Stromstärken blieb die Anziehungskraft hinter dem quadratischen Verhältnifs zurück, und dies in gleicher Weise beim weichen Eisen und beim Wismuth. Eine vollkommen harte, magnetisirte Stahlnadel wird bekanntlich durch magnetische Kräfte, welche keinen neuen Magnetismus in der Nadel zu erregen vermögen, nur im einfachen Verhältnifs der Intensität angezogen.

(1) Jahresber. f. 1850, 219; f. 1851, 259.

In einem folgenden Abschnitte, in welchem Tyndall Theorie des Magnetismus. die vereinte Wirkung zweier Magnetpole und eines in einer Spirale kreisenden Stromes auf paramagnetische und diamagnetische Substanzen untersucht, geht er von folgender Eintheilung dieser Substanzen aus: Das Verhalten eines Stäbchens von weichem Eisen zwischen den Magnetpolen characterisirt die *normal-paramagnetischen* Körper; ein Wismuthstäbchen, bei welchem die Hauptspaltungsrichtung der Längsaxe parallel ist, welches sich also unbedingt äquatorial richtet, ist der Typus der *normal-diamagnetischen* Körper. Ein Stäbchen aus Staub von Eisenspath, in Richtung seiner kürzesten Dimension comprimirt und im magnetischen Felde so aufgehängt, daß die Compressionsrichtung horizontal liegt, richtet sich äquatorial; es repräsentirt einen *abnormal-paramagnetischen* Körper. Ein Wismuthstäbchen, dessen Hauptspaltung rechtwinkelig zur Längsaxe steht, richtet seine Längsaxe axial; es ist der Typus der *abnormal-diamagnetischen* Körper. Ohne daß es nöthig wäre, die ganze Versuchsreihe Tyndall's wiederzugeben, worin die Gleichgewichtslagen der genannten vier Klassen von Körpern unter Einwirkung des Magnetes oder der Spirale allein, oder beider vereint ausgemittelt wurden, läßt sich als allgemeines Resultat angeben, daß der normal-paramagnetische und der abnormal-diamagnetische Stab sich ganz identisch verhielten, so wie dieß andererseits mit dem abnormal-paramagnetischen und normal-diamagnetischen der Fall war. Dagegen bildeten die normalen Stäbe gegen einander in ihrem ganzen Verhalten stets den vollkommensten Gegensatz, ebenso die abnormalen. Tyndall hat dieses charakteristische Verhalten durch schematische Figuren übersichtlich veranschaulicht.

Der genannte Physiker spricht sich entschieden für die Annahme diamagnetischer Polarität aus, und er bewies dieselbe, welche übrigens durch W. Weber bereits völlig außer Zweifel gestellt war, durch Versuche, bei welchen er die Enden eines durch eine Inductionsspirale diamagne-

Dia-  
magnetische  
Polarität.

Die-  
magnetische  
Polarität.

tisirten Wismuthstäbchens der Einwirkung zweier Magnetpole so aussetzte, daß der Nordpol am Ende a von Links her, der Südpol am Ende b von Rechts her wirksam war. Ging der Strom in der Inductionsspirale so, daß in einem Eisenstäbchen das Ende a zum Südpol geworden wäre, so erlitt das Wismuthstäbchen durch die beiden Magnetpole die gewöhnliche Abstossung. Kehrete man aber den Strom in der Spirale um, so verwandelte sich die Abstossung in Anziehung, ein Beweis, daß in dem Wismuthstäbchen a zum Südpol und b zum Nordpol geworden war; während man zugleich schliessen muß, daß im vorhergehenden Falle die entgegengesetzte Polarität stattgefunden habe. Wenn jedem der zwei Magnetpole noch ein ungleichnamiger auf der andern Seite des Wismuthstäbchens gegenübergestellt wurde, so war die Wirkung in jedem der angeführten Fälle um so kräftiger, während sie hätte aufgehoben werden müssen, wenn eine indifferente Anziehung gegen das Wismuth und das magnetische Medium die Ursache der diamagnetischen Phänomene gewesen wäre. Tyndall hatte übrigens die Magnetpole, welche sämmtlich Electromagneten angehörten, schwach genug gewählt, um sicher zu sein, daß sie nicht eine wesentliche Störung in der durch die Spirale hervorgerufenen Induction zu bewirken vermochten.

So ausgemacht auch Tyndall die diamagnetische Polarität scheint, so wenig hält er den Grund derselben für gehörig erkannt; die ältere Hypothese zweier magnetischen Flüssigkeiten reicht offenbar nicht aus, und die von Weber erweiterte Ampère'sche Theorie scheint Tyndall zu künstlich und in ihren Folgesätzen im Widerspruch mit den Thatsachen. Es folge aus dieser Theorie, daß der Diamagnetismus des Wismuths durch die gegenseitige Induction der Wismuththeilchen selbst geschwächt werde. Wenn man aber feines Wismuthpulver in überkupferten eisernen Hohlcyllindern einem mächtigen hydraulischen Drucke aussetze, so werde das so geformte Wismuth am

Kräftigsten diamagnetisch in der Compressionsrichtung, während doch die Folgerung aus Weber's Theorie wegen der gröfseren Annäherung der Theilchen eher eine Schwächung erwarten lasse. Dieselbe den Thatsachen widersprechende Annahme, bemerkt Tyndall, scheine auch dem von W. Thomson aufgestellten Satze zu Grunde zu liegen, wonach ein bezüglich zu den Dimensionen und der Entfernung des Magneten kleines Wismuthstäbchen, wenn es sich frei um seinen Schwerpunct bewegen könnte, die Richtung der magnetischen Kraftlinien annehmen sollte.

Die-  
magnetische  
Polarität.

In einem Anhang zu seiner Abhandlung widerlegt Tyndall zunächst einige Einwürfe Matteucci's, und kommt dann nochmals auf die Frage der diamagnetischen Polarität zurück, um Versuche zu beschreiben, welche dieselbe gegenüber der Becquerel-Faraday'schen Hypothese unwiderleglich darthun sollen. Da indessen diese Versuche im Wesentlichen auf das bereits oben (S. 200) besprochene *experimentum crucis* herauskommen, so gehen wir hier nicht nochmals darauf ein. Tyndall publicirt bei dieser Gelegenheit auch vergleichende Messungen über die Intensität der diamagnetischen Abstofsung gegen einen Würfel von comprimirtem Wismuthpulver, je nachdem die Compressionsrichtung axial oder äquatorial fällt. Die Abstofsungen verhielten sich bei den verschiedensten Stromkräften constant wie 3 : 2.

W. Weber (1) bemerkt bezüglich der von Tyndall gegen seine Erweiterung der Ampère'schen Theorie zur Erklärung der diamagnetischen Erscheinungen erhobenen Einwände, dafs allerdings mit Nothwendigkeit aus dieser Theorie folge, dafs die gegenseitig inducirende Wirkung der Wismuththeilchen die diamagnetische Induction durch äufsere Kräfte schwäche, dafs aber dieser Einfluss bewiesenermafsen zu gering sei, um bei den Erscheinungen, welche durch Compression des Wismuths eintreten, als

(1) Phil. Mag. [4] X, 407.

Dis-  
magnetische  
Polarität.

wesentlicher Factor mitzuwirken. Weber führt weiter aus, daß die *Erregung* von Molecularströmen in Wismuth keineswegs eine neue willkürliche Annahme, sondern eine nothwendige Consequenz aus Ampère's Theorie sei, welche dieser Physiker selbst gezogen haben würde, wenn ihm Faraday's Entdeckung der Voltainduction bekannt gewesen wäre. Allerdings sei es nothwendig, Canäle anzunehmen, welche die Molecüle umgeben und worin permanente electrische Ströme circuliren können; indessen seien *lineare* Ströme nur zur Umgehung mathematischer Schwierigkeiten angenommen, und wenn letztere gehoben seien, werde man auch von ersteren und den nach Ohm's Gesetz ihnen nothwendigen ringförmigen Canälen absehen können. So künstlich Ampère's Theorie erscheinen möge, so hätte dieselbe doch in Verbindung mit den Gesetzen der Voltainduction und dem Ohm'schen Gesetze auch ohne die Entdeckung Faraday's zu den diamagnetischen Erscheinungen hinführen müssen.

Tyndall (1) hat einen aus vier Kupferspiralen nebst zugehörigen cylindrischen Eisenkernen und Ankern bestehenden Electromagneten unter dem Namen »*Polymagnet*« beschrieben, welchem er eine bequeme Einrichtung zur Anstellung aller magnetischen und diamagnetischen Fundamentalversuche gegeben hat, und welcher sich sowohl zu Demonstrationen in Vorlesungen, als zu wissenschaftlichen Untersuchungen eignet. Die Beschreibung des Apparates, sowie die erläuternde Aufzählung der Versuche kann hier nicht wiedergegeben werden, da die beigegebenen Abbildungen zum Verständniß unentbehrlich sind.

Die Einwände, welche Feilitzsch (2) gegen die Versuche von W. Weber (3) über diamagnetische Polarität des Wismuths erhoben hatte, haben eine Entgegnung von

(1) Phil. Mag. [4] IX, 426. — (2) Jahresber. f. 1854, 218; vgl. auch Jahresber. f. 1851, 242; f. 1852, 251. — (3) Jahresber. f. 1852, 284 u. f.

Quintus Icilius (1) hervorgerufen, worin gezeigt ist, daß die Weber's Ansichten entgegengesetzten Resultate, welche Feilitzsch erhalten hatte, zum größten Theil auf nicht ganz fehlerfrei angestellten Versuchen oder auch einseitig gefassten Schlussfolgerungen beruhten. Quintus Icilius wendete, bei 195<sup>mm</sup> Länge des Wismuthstabes, eine Spirale von 663<sup>mm</sup> Länge an, und der Stab wurde so auf- und abbewegt, daß sein äußerstes Ende immer 137<sup>mm</sup> vom Ausgang der Spirale entfernt blieb; er bewegte sich daher in einem Raum von gleicher electricischer Intensität, und es war mithin an eine merkliche Wirkung durch Inductionsstöße in der Masse, welchen Feilitzsch die von Weber der diamagnetischen Polarität beigemessenen Wirkungen zuschreiben wollte, nicht zu denken. Auch hätte ein Stromwechsel bei ruhendem Wismuthstabe, wenn die Induction die Ursache wäre, wie Quintus Icilius bemerkt, eine 4000 mal stärkere Ablenkung hervorbringen müssen, als eine Verschiebung des Wismuthstabes aus der höchsten in die tiefste Lage bei ungeänderter Richtung und Stärke des Stromes. Die Versuche zeigten aber, daß die Wirkung im letzteren Fall ungleich größer war, als im ersteren.

Durch eine größere Reihe von Versuchen zeigte Quintus Icilius, was Feilitzsch bestritten hatte, daß auch bei *ruhendem* Wismuthstabe der Stand des Magnets ein anderer war, je nachdem das Wismuth bei gleicher Stromrichtung in der oberen oder in der unteren Lage sich befand. Aus allem diesem ergab sich, daß eine etwa vorhandene Voltainduction in der That unmerklich gering sein mußte, während, wie Quintus Icilius durch Versuche mit einem Kupferstabe zeigte, die von dem Magnetstabe ausgeübte Magnetinduction merklicher hervortrat. Bei dem einen weit größeren Widerstand bietenden Wismuth konnte freilich auch die letztere von keinem Belange sein.

(1) Pogg. Ann. XCVI, 81.



Dia-  
magnetische  
Polarität.

Nachdem durch die vorerwähnten Versuche erwiesen war, daß das Wismuth, wenn es in allen seinen Theilen einer constanten äußeren magnetisirenden Kraft unterworfen wird, die entgegengesetzte Polarität wie ein Eisenstab annimmt, durfte Quintus Icilius schließen, daß das Nämliche auch von den einzelnen Theilen desselben gelte, und daß unter gleichen äußeren Umständen Eisen und Wismuth auch dann entgegengesetzte Polarität zeigen müssen, wenn die Erregung vorzugsweise die Mitte der Stäbe treffe. Der genannte Physiker hat auch diesen Fall experimentell untersucht und, im Widerspruch mit Feilitzsch, in der That entgegengesetzte Polarität bei Eisen und Wismuth gefunden. Er glaubt, daß das widersprechende Resultat, welches Feilitzsch erhielt, auf einem Eisengehalt des Wismuths beruht haben möge.

Daß Stäbe aus Wachs nicht ein gleiches polares Verhalten durch Ablenkung der Magnetenadel zu erkennen gaben, wie das Wismuth, schreibt Quintus Icilius der weit geringeren diamagnetischen Kraft des Wachses zu.

Magnetisches  
Verhalten  
der Krystalle.

Plücker (1) hat eine Darstellung seiner theoretischen Ansichten über den Magnetismus der Krystalle gegeben, welche sich in letzter Instanz auf eine gemeinschaftlich mit Beer angestellte, in diesen Berichten (2) erwähnte Experimentaluntersuchung gründen. Wenn Plücker auch nicht mehr auf der Ansicht beharrt, daß die magnetischen und optischen Charactere in nothwendiger Wechselbeziehung stehen, so hat er doch die ganze Anschauungsweise, welche seiner Classification der magnetischen Erscheinungen an krystallisirten Substanzen zu Grunde liegt, aus dem Gebiete der optischen Phänomene entlehnt. — Er unterscheidet zunächst unter den Krystallen, welche nur *Eine* Axe größter oder kleinster magnetischer Induction zeigen (es sind diese die auch optisch einaxigen), *positive* und *negative*, je nach-

(1) Arch. ph. nat. XXX, 332, aus Cosmos VII, 391. — (2) Jahresber. f. 1850, 227.

dem jene Axe von den Polspitzen angezogen oder abgestoßen wird.

Magnetisches  
Verhalten  
der Krystalle.

Um die Darstellung des Verhaltens mehraxiger Krystalle bestimmter zu machen, bezieht Plücker dieselbe auf ein Beispiel, das Ferridcyankalium. Sind  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  die Axe des rhombischen Prisma, die kleine und die große Diagonale, so richtet sich

bei Aufhängung nach  $\alpha$ ,  $\gamma$  axial und  $\beta$  äquatorial

" " "  $\beta$ ,  $\gamma$  " "  $\alpha$  "

" " "  $\gamma$ ,  $\beta$  " "  $\alpha$  "

Danach steht die paramagnetische Induction in folgendem Verhältniß :

$$\alpha < \beta < \gamma.$$

Ein solcher Krystall verhält sich wie ein Ellipsoid von weichem Eisen mit drei ungleich langen Axen, von Plücker Inductionsellipsoid genannt. Die Richtkraft eines kubischen oder sphärischen Stückes Ferridcyankalium würde offenbar am Größten bei Aufhängung nach der Axe  $\beta$  sein; von der Größe der Differenzen  $\alpha - \beta$  und  $\beta - \gamma$  wird es abhängen, ob die Richtkraft bei der Aufhängung nach  $\gamma$  oder nach  $\alpha$  am Kleinsten ist. Plücker nennt solche Krystalle, wie sie an dem gegebenen Beispiel characterisirt wurden, *noeiartige*, indem er als magnetische Axen die Richtungen annimmt, nach welchen man aufhängen muß, damit jede Richtkraft verschwindet. Diese Axen stehen rechtwinkelig auf den Kreisschnitten des Inductionsellipsoïds, ähnlich wie die Axen optisch-zweiaxiger Körper auf den Kreisschnitten der Elasticitätsfläche rechtwinkelig stehen. Jene magnetisch-zweiaxigen Körper nun nennt Plücker weiter magnetisch *positiv* oder *negativ*, je nachdem die Halbirungslinie des spitzen Winkels der magnetischen Axen die Richtung der stärksten oder der schwächsten magnetischen Induction ist.

Wie im vorjährigen Berichte (1) angeführt wurde, hatte Verdet gezeigt, daß bei der durch Magnetismus hervor-

Circular-  
polarisation  
durch  
Magnetismus.

Circularpolarisation  
durch  
Magnetismus.

gerufenen Circularpolarisation die Drehung der Schwingungsebene des Lichtes der magnetischen Kraft proportional ist. In einer Fortsetzung seiner Arbeit hat nun Verdet (1) nachgewiesen, daß wenn die Fortpflanzungsrichtung des polarisirten Lichtes mit der Axe der magnetischen Kraft einen Winkel  $\alpha$  bildet, die Drehung der Schwingungsebene proportional dem Cosinus dieses Winkels ist. Bei Versuchen mit Faraday'schem schwerem Glase bewährte sich das Gesetz zwischen  $0^\circ$  und  $75^\circ$ ; die Versuche mit Schwefelkohlenstoff erstreckten sich auf Neigungswinkel von  $0^\circ$  bis  $60^\circ$ , und auch hierbei war die Uebereinstimmung mit dem Gesetze sehr gut.

Electricität.  
Electrische  
Vertheilung.

Volpicelli, anknüpfend an die letzten Untersuchungen Melloni's (2) über statisch-electrische Vertheilungserscheinungen, hat dieselben weiter zu erläutern und auf bekannte statisch-electrische Gesetze zurückzuführen gesucht (3). Aus seinen experimentellen Mittheilungen entnehmen wir den folgenden Versuch, der uns ein gut gewähltes Beispiel scheint, die fortdauernde Thätigkeit der gebundenen Electricität darzuthun. Einem Pendelelectroscope (a) nähert man bis zu einem gewissen Abstände, der dann unverändert erhalten wird, eine geriebene Siegellackstange, und entziehe dem Electroscope durch augenblickliche Berührung die darin frei gewordene gleichartige, hier negative Electricität. Wenn hierauf ein nicht isolirter Leiter (b) allmählig genähert wird, so gehen die Pendel auseinander, vermöge der Abstossung, welche die in b gebundene positive Electricität gegen das gleichartige Fluidum in a ausübt.

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIII, 37; Phil. Mag. [4] IX, 481. —  
(2) Jahresber. f. 1854, 227. -- (3) Compt. rend. XL, 246; XLI, 553;  
Arch. ph. nat. XXVIII, 222; XXX, 238; Instit. 1855, 45. 355; Cimento  
II, 100. 145.

Befand sich der nicht isolirte Leiter  $b$  schon vor der Ein- Electrische Vertheilung. wirkung der Siegellackstange in der Nähe des Electroscoops, so werden die Pendel desselben bei seiner Entfernung mit  $-E$  divergiren, oder ihre Divergenz wird in diesem Sinne zunehmen, weil ein Theil der  $-E$  von  $a$  vorher durch die gebundene  $+E$  des Körpers  $b$  beschäftigt war.

Volpicelli hat auch bezüglich der schon in früheren Berichten erwähnten Beobachtungen über das gleichzeitige Auftreten beider Electricitäten an entgegengesetzten Seiten eines Nichtleiters einige weitere Mittheilungen an de la Rive (1) gemacht; letzterer unterwirft dieselben einer sehr günstigen Kritik und neigt zu der Annahme einer electrischen Polarität, als dem natürlichen Zustande der Moleculé. Es ist insbesondere der folgende, von Volpicelli ausgeführte Versuch, welcher zu dieser Auffassungsweise geführt hat. Einen Metallstab, an beiden Enden mit einer isolirenden Schicht, z. B. mit Schellack überzogen, lasse man an dem mittleren entblößten Theil über eine Metallunterlage gleiten, die isolirt, oder auch abgeleitet sein kann. Die Außenflächen der beiden isolirenden Schichten sollen dann entgegengesetzte electrische Zustände annehmen, deren Ordnung von der Richtung des Reibens abhängt. Aus dieser und ähnlichen Thatsachen schloß Volpicelli, daß die von der Reibung des Metallstabs abhängigen Längenschwingungen, indem sie sich bis zu den Schellacküberzügen an beiden Enden des Stabs fortpflanzten, die Ursache der electrischen Ausscheidung waren. Diese Erklärung des Phänomens, das übrigens, wie es scheint, von andern Physikern bis jetzt nicht constatirt worden ist, wurde von Ratti (2) angegriffen und von Fabri (3) vertheidigt.

Einen geometrischen Ausdruck über die Vertheilung der natürlichen Electricitäten eines ellipsoidischen Con-

(1) Arch. ph. nat. XXVIII, 265. — (2) Cimento II, 244; Arch. ph. nat. XXX, 242. — (3) Cimento II, 250; Arch. ph. nat. XXX, 244.

ductors unter dem Einflusse einer weit entfernten electrischen Masse hat Beer (1) mitgetheilt.

Absorption  
der Electricität  
durch  
befeuchtete  
Oberflächen.

Marianini (2) hat die Beobachtung gemacht, daß Körper, die man mit Wasser oder anderen Flüssigkeiten befeuchtet, dadurch in hohem Grade befähigt werden, die Electricität eines electrischen Nichtleiters, den man damit in Berührung bringt, aufzunehmen. Bringt man z. B. einen Wassertropfen auf den Knopf eines Electroscoops und berührt die benetzte Stelle mit einem electrisirten Glasstabe, so divergiren die Goldblättchen und bleiben auch nach Entfernung des Stabs mit Electricität beladen, während wenn die Berührung an einer trockenen Stelle stattgefunden hatte, die Pendel nach Entfernung des Stabs wieder zusammenfallen.

Versuche mit  
Telegraphen-  
drähten.

Wheatstone (3) hat mit der für den electrischen Telegraphen im Mittelmeer bestimmten untersee'schen Kabel einige Versuche angestellt, deren Ergebnisse, wenn auch nicht principiell neu, doch mit Rücksicht auf die Mittel, welche zur Verfügung standen, großes Interesse bieten.

Die Kabel war 110 englische Meilen lang und enthielt sechs Kupferdrähte von einem Sechszehntel-Zoll im Durchmesser, deren jeder durch einen Guttapercha-Ueberzug von einem Zehntel-Zoll Dicke isolirt war. Das Ganze umgaben 12 dicke, schraubenförmig herumgedrehte Eisendrähte, die eine vollständige metallische Hülle von einem Drittel-Zoll Dicke bildeten. Die Kabel war in einem trockenen Brunnen aufgewickelt und die Drahtenden wurden mit Hülfsdrähten verbunden, die es möglich machten, einen electrischen Strom in gleicher Richtung entweder durch alle sechs zur einfachen Länge verbundene Drähte, oder durch eine

(1) Pogg. Ann. XCIV, 192. — (2) Cimento I, 50; Arch. ph. nat. XXIX, 144. — (3) London R. Soc. Proc. VII, 328; Phil. Mag. [4] X, 56; Pogg. Ann. XCVI, 164; Ann. ch. phys. [8] XLVI, 121; Instit. 1855, 438; Cosmos VI, 602; Arch. ph. nat. XXIX, 246; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 94.

geringere Zahl derselben zu leiten, wobei die Verbindungen im Experimentirzimmer nach Belieben vollzogen werden konnten. Die Eisenhülle ertheilte diesem zusammengesetzten Leiter die Eigenschaft, ähnlich einem in Wasser eingetauchten isolirten Draht (1), eine electriche Ladung anzunehmen, sobald das eine Ende isolirt in die Luft ragte, das andere mit dem einen Pol einer galvanischen Batterie verbunden wurde, deren anderer Pol ableitend zur Erde geführt war. — Wenn in den ganzen 660 Meilen langen Draht drei Galvanometer eingeschaltet wurden, zwei an den Enden, einer in der Mitte der Länge, und man dann das eine Drahtende ableitete, das andere mit dem einen Pol der Batterie verknüpfte, deren anderer Pol endlich auch mit einer Erdplatte ableitend verbunden wurde, so erfolgte die Einwirkung auf die Galvanometer successive, nach Ordnung ihrer Abstände von der Batterie, ganz so, wie unter ähnlichen Umständen auch Faraday gefunden hatte. Verfuhr man aber umgekehrt, d. h. wurde das freie Ende der Batterie zuerst und nachher das freie Ende des Drahts jedes mit einer besonderen Erdplatte verknüpfte, so trat auch die Wirkung auf die Galvanometer in umgekehrter Ordnung ein, d. h. die Nadel des von der Batterie entferntesten wurde zuerst in Bewegung gesetzt. Wenn man das zweite Drahtende, anstatt durch Vermittlung der Erde, unmittelbar mit dem zweiten Batteriepole in Verbindung setzte, so wurden die beiden an den Enden des Drahts befindlichen Galvanometer sogleich und gleichzeitig, das in der Mitte des Drahts eingeschaltete aber erst später erregt. Als man den Draht in der Mitte seiner Länge unterbrach und darauf wieder vereinigte, wurde das mittelste Galvanometer zuerst-ergriffen, und die nahe bei den Batteriepolen später. Wheatstone folgert aus diesen Versuchen, daß die Erde nicht einfach als Leiter betrachtet werden darf. Da bei dem einen Versuche, zwischen den beiden in den

Versuche mit  
Telegraphen-  
drähten.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 230.

Versuche mit  
Telegraphen-  
drähten.

Erdboden gesteckten Enden, ein Abstand von nur wenigen Ellen vorhanden war, so würden, hätte der Boden zwischen ihnen nur als Leiter (nicht wesentlich als *Ableiter*) gewirkt, die Galvanometer an den Enden des Drahts bei dem einen wie bei dem andern Versuche gleichzeitig erregt worden sein. Der folgende Versuch zeigt, daß der Draht, ungeachtet der auf seine Isolirung verwendeten Sorgfalt, fortwährend einen Theil der von ihm aufgenommenen Electricität verlor. Der eine Pol der Batterie wurde mit der Erde verbunden, der andere mit dem einen Ende des 660 Meilen langen Drahtes, dessen anderes Ende isolirt blieb. Obschon also keine Schließung stattfand, zeigte doch die Nadel eines nahe bei der Batterie eingeschalteten empfindlichen Galvanometers eine constante Abweichung, die sich, wenn die Drahtlänge verkürzt wurde, ungefähr in demselben Verhältnisse verminderte. Wheatstone meint, daß die diesen schwachen Strömen entsprechenden Verluste nicht sowohl einer unvollkommenen Isolation zuzuschreiben seien, als vielmehr dem Umstande, daß die statische Electricität, mit welcher der Draht seiner ganzen Länge nach geladen ist, eine gleichförmige und stete Zerstreuung erfährt, gleich wie sie bei jedem andern geladenen Körper in einem isolirenden Medium stattfinden würde.

Die Versuche von Latimer Clark (1) mit einem isolirten Erd-Drahte von 768 engl. Meilen Länge, deren Hauptresultate Melloni bereits vor zwei Jahren mitgetheilt hat, sind nun von Faraday (2) mit etwas größerer Vollständigkeit, jedoch ohne neue Zusätze bekannt gemacht worden.

Verdich-  
tungsappa-  
rate.

Einen Aufsatz über die Bestimmung der Capacität electrischer Verdichtungsapparate, z. B. derjenigen einer Leidener Flasche, hat W. Thomson mitgetheilt (3).

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 278. — (2) Phil. Mag. [4] IX, 161; Pogg. Ann. XCVI, 488; Arch. ph. nat. XXVIII, 328; Instit. 1855, 259. — (3) Phil. Mag. [4] IX, 581.

Betrachtungen über Luftphelectricität bei heiterem Himmel hat L. della Casa (1) mitgetheilt; Poey Betrachtungen über kugelförmige Blitze (2) und Angaben über Blitze ohne Donner, die in Havannah beobachtet wurden (3); H. Ware (4) Beobachtungen über St. Elmsfeuer auf festem Land.

Luft-  
electricität.

Zantedeschi (5) giebt die von einer Zeichnung begleitete Beschreibung eines Electroscoops, speciell bestimmt, um Vertheilungserscheinungen damit aufzuzeigen.

Electroscop.

Riefs, der auf den Gedanken, ein Sinus-Electrometer zu construiren, fast gleichzeitig mit Kohlrausch gekommen war (6), hat nunmehr die Einrichtung seines Instrumentes ebenfalls bekannt gemacht (7). Sie gestattet wohl keine grössere Genauigkeit im Messen, aber vielleicht mehr Bequemlichkeit in der Handhabung, als diejenige des früher von Kohlrausch beschriebenen Instrumentes (8).

Sinus-  
electrometer.

E. du Bois-Reymond (9) hat eine Vorrichtung beschrieben, um feine galvanometrische Versuche einem grossen Publicum zugleich zeigen zu können. Sie besteht darin, das magnetische System mit einer spiegelnden Fläche zu versehen, welche an der Drehung Theil nimmt, und durch die ein Bündel paralleler, von einem sehr glänzenden Lichtpunkte ausgehender Strahlen auf einen Schirm geworfen wird. So erkennt man die Bewegungen der Nadel aus denjenigen des auf dem Schirm aufgefangenen Bildes.

Galvano-  
meter.

W. Zenger (10) hat eine Formel berechnet, um die unmittelbaren Angaben der Tangentenboussole auf ihre wahren Werthe zu reduciren.

(1) Cimento I, 350. — (2) Compt. rend. XL, 1188. — (3) Compt. rend. XLI, 75; Arch. ph. nat. XXX, 60. — (4) Sill. Am. J. [2] XIX, 272; Instit. 1856, 154. — (5) Wien. Acad. Ber. XVII, 171. — (6) Pogg. Ann. LXXXVIII, 498. — (7) Pogg. Ann. XCVI, 513; im Ausz. Ann. ch. phys. [8] XLVI, 502. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1858, 262. — (9) Pogg. Ann. XCV, 607; Phil. Mag. [4] XI, 109. — (10) Wien. Acad. Ber. XVII, 361.



Galvanische  
Kette.

Wheatstone (1) hat die Stellung des Aluminiums in der Volta'schen Reihe geprüft. In eine Auflösung von Aetzkali getaucht findet er dasselbe negativ gegenüber dem Zink, aber positiv gegenüber dem Cadmium, Zinn, Blei, Eisen, Kupfer und Platin. Besonders mit dem Kupfer bildet es eine ziemlich kräftige Kette von einiger Beständigkeit. In Salzsäure verhalten sich Zink und Cadmium gegen Aluminium als electropositive Körper. In verdünnter Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure sind unter den vorher genannten Metallen nur Platin und Kupfer electronegatig gegenüber dem Aluminium.

Ein galvanisches Paar, gebildet aus Aluminium und amalgamirtem Zink in verdünnter Schwefelsäure, soll nach Hulot (2) eine beträchtliche Wasserstoffentwicklung bewirken und einen Strom in Bewegung setzen, wenigstens dem eines Platin-Zinkpaares in derselben Flüssigkeit vergleichbar.

E. Becquerel (3) hat die bekannte (4) Erscheinung, daß abnehmende electriche Ströme, durch Hin- und Herbewegung oder Umdrehung in der Flüssigkeit der einen oder andern, oder auch beider eingetauchter Platten, eine grössere Dauer erhalten, zum Gegenstande experimenteller Studien gemacht. Er findet: wenn gleichartige Streifen in verdünnte Säuren, in alkalische oder Salzlösungen eingetaucht werden, aber nur bei dem einen derselben ein regelmäßiger Wechsel der die feste Oberfläche berührenden flüssigen Theile eingeleitet wird, daß dann ein electricher Strom bei einigen Körpern, wie bei Kohle, Platin, Gold, vom bewegten Streifen durch die Flüssigkeit zum ruhen-

(1) London R. Soc. Proc. VII, 369; Chem. Gaz. 1855, 198; Phil. Mag. [4] X, 148; Pharm. Centr. 1855, 464; Arch. ph. nat. XXIX, 350. — (2) Compt. rend. XL, 1148; Instit. 1855, 173; Pharm. Centr. 1855, 463; Arch. ph. nat. XXIX, 350. — (3) Ann. ch. phys. [8] XLIV, 401; im Ausz. Compt. rend. XL, 1344; Instit. 1855, 217; Arch. ph. nat. XXX, 70. — (4) Vgl. u. a. Ann. Ch. Pharm. XLV, 137.

den, bei andern dagegen, wie bei Zink, Eisen, Blei und im Allgemeinen bei solchen, die von der Flüssigkeit leicht angegriffen werden, vom ruhenden Streifen zum bewegten geht. Bei dem Kupfer kamen beide Bewegungsrichtungen vor.

Galvanische  
Kette.

Becquerel hält nicht für unwahrscheinlich, daß Reibung bei diesen Erscheinungen mitwirkt, glaubt jedoch nicht, dieselbe als wesentliche Ursache betrachten zu dürfen. Stehen verschiedenartige Streifen, z. B. Zink und Kupfer, einander in der Flüssigkeit gegenüber, so bewirkt die Drehung beider Streifen oder auch des negativen allein einen sehr auffallenden Einfluß auf die Erhaltung der Stromstärke. In diesem Falle betrachtet Becquerel als Ursache der Erscheinung die durch die Bewegung beförderte Depolarisation der negativen Platte. In der constanten Zink-Kupferkette war die Bewegung ohne Einfluß. Die electromotorische Kraft der durch Drehung der Electroden in dauernderer Thätigkeit erhaltenen Kette kam, wenigstens anfangs, derjenigen der constanten Kette sehr nahe. Indessen trat doch nach und nach eine merkliche Verminderung ein. Zu bemerken ist, daß jene große Kraft der unbeständigen, aber rotirenden Kette nur dann anfangs stattfand, wenn die Zelle, worin der Kupfercylinder gedreht wurde, nicht mit Flüssigkeit, sondern mit einer teigartigen Masse angefüllt war, die man durch Zusammenkneten von gepulvertem Braunstein oder gepulverten Coaks mit der Flüssigkeit erhalten hatte. Becquerel scheint nicht befürchtet zu haben, daß diese leitende Masse dabei selbst die Rolle als negative Electrode übernommen haben mochte; denn als er mit nassem Sande anstatt jenes Teiges eine weit geringere Kraft erhielt, so glaubte er dieß ausschließlicly nur einem durch den Sand vermehrten Leitungswiderstand zuschreiben zu müssen. Diese letzte Parthie der Untersuchung war, wie man hieraus erkennt, nicht mit großer Umsicht geleitet, während man in der ersten neue Thatsachen vermißt.

Galvanische  
Kette.

Callan (1) empfiehlt wiederholt (2) das Gufseisen als Stellvertreter des Platins in der galvanischen Kette. Streifen von Gufseisen und Zink, einander so nahe wie möglich gebracht, sollen in eine und dieselbe Flüssigkeit eingetaucht werden, in Schwefelsäure mit 3 bis 4 Theilen Wasser oder Kochsalzlösung vermischt. Dabei müsse das Gufseisen an allen den Stellen, die nicht zur Erregung beitragen, sorgfältig vor Corrosion geschützt werden.

In einer Abhandlung über die chemische Wirkung, welche die Erzeugung gespannter Electricität in einem Volta'schen Paare begleitet (3), beschreibt de la Rive folgenden Fall einer Störung des electrischen Gleichgewichtes gleichartiger Metallplatten, dadurch bewirkt, daß die Erde als Schließungsbogen auftrat. Zwei ganz gleichartige Platinplatten, in möglichst großem Abstände von einander in ein mit verdünnter Schwefelsäure gefülltes Glasgefäß eingetaucht, geben keinen Strom, wenn man sie isolirt mit den Enden eines Galvanometerdrahts verbindet, auch dann nicht, wenn zwischen beiden an isolirter Handhabe eine Zinkplatte eingetaucht wird, gleichgültig, ob in die Mitte des Gefäßes, oder näher der einen oder anderen Platinplatte. Wird aber das Zink und zugleich die zwei Platinplatten in leitende Verbindung mit der Erde gesetzt, und steht das Zink in der Nähe der einen Platinplatte, folglich möglichst weit entfernt von der andern, so weicht die Nadel aus, einen Strom anzeigend, der in der Richtung vom Zink zum entfernteren Platin geht. Als Ursache dieses Stromes nimmt de la Rive an, daß durch die Ableitung der Platten zur Erde diese den äußeren Schließungsbogen zwischen Zink und Platin bildet, und so eine Wasserzersetzung und Wasserstoffablagerung am Platin vermittelt,

(1) Phil. Mag. [4] IX, 260; Arch. ph. nat. XXIX, 152; *Diagl. pol. J.* CXXXVI, 401. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 277. — (3) Arch. ph. nat. XXX, 185. 191; Ann. ch. phys. [8] XLVI, 41; *Cimento* II, 864. 869.

und zwar vorzugsweise an dem, dem Zink zunächst stehen-<sup>Galvanische  
Kette.</sup> den Platin, weil nach dieser Seite der Leitungswiderstand am geringsten ist. Die auf solche Weise herbeigeführte ungleichartige Oberflächenbeschaffenheit der Platinplatten wirkte auf das Galvanometer.

Becquerel d. ä. (1) hat die Beobachtung gemacht, daß an der Berührungsstelle von Wasser und Erde ein electricischer Ausscheidungsproceß vor sich geht, wobei das Wasser positive, die Erde negative Electricität annimmt. Um dieses Verhalten darzuthun, umgab er zwei reine, gleichartige Platinstreifen mit nassem Kohlenpulver und tauchte von den so zubereiteten Streifen den einen in das Wasser eines Flusses, während der andere in das Erdreich des Ufers versenkt wurde. Drahtverbindungen von beiden Streifen führten zu einem empfindlichen Galvanometer.

Mehrere Physiker, wie Zantedeschi (2), Ciampi (3),<sup>Entgegen-  
gesetzte  
Ströme.</sup> Soret (4), Masson (5), Gaugain (6), Belli (7) haben die Frage behandelt, ob electricische Ströme von gleicher Stärke gleichzeitig, aber in entgegengesetztem Sinne durch denselben Leiter gehen können. Sie haben dieselbe in verschiedenem Sinne beantwortet, und insbesondere ist die Möglichkeit eines solchen Durchganges von Soret und Gaugain bezweifelt worden. Was die continuirlichen Ströme betreffe, bemerkt der letztere, so sei die Möglichkeit solcher Gegenströme gar nicht vorhanden, indem es längst ausgemacht sei, daß zwei Ketten von gleicher Stärke, die man einander entgegenstelle, in keiner Weise eine Thätigkeit äußern, z. B. keine Spur einer chemisch-electrischen Zersetzung bewirken können. Die Frage bleibe daher nur für dis-

(1) Compt. rend. XLI, 733; Instit. 1855, 377; Arch. ph. nat. XXX, 331. — (2) Compt. rend. XLI, 194 u. 324; Wien. Acad. Ber. XVI, 140 u. XVII, 257; Arch. ph. nat. XXVIII, 146, 321. — (3) Arch. ph. nat. XXVIII, 319. — (4) Arch. ph. nat. XXIX, 51. — (5) Compt. rend. XL, 914; Arch. ph. nat. XXIX, 149; vgl. Jahresber. f. 1853, 286. — (6) Compt. rend. XL, 358; Instit. 1855, 50; Arch. ph. nat. XXVIII, 227. — (7) Cimento II, 401; im Auss. Arch. ph. nat. XXXI, 341.

Entgegen-  
gesetzte  
Ströme.

continuirliche Ströme zu beantworten, indem **Masson** physiologische und Lichtwirkungen beobachtete, als er zwei Inductionsströme von gleicher Stärke einander entgegengesetzte. Diese Erscheinungen erklärt dann **Gaugain**, gestützt auf eigene Beobachtungen, theils aus der mangelnden Gleichzeitigkeit der beiden einander entgegen gerichteten Inductionen, theils aus der unvollkommenen Isolirung, insbesondere der inneren Windungen der Inductionsrollen, und zeigt schliesslich, dass auch discontinuirliche Erregungen einander vollständig aufhalten, sobald sie nur an Stärke gleich, gleichzeitig entgegengesetzte Richtungen haben.

Ueber die vorerwähnte Angabe von **Masson** hat sich **Poggendorff** (1) in folgender Weise geäußert: »Dieser Physiker giebt an, dass wenn zwei Inductionsapparate neben einander, aber im umgekehrten Sinne mit dem electricen Ei verbunden werden, an jeder Kugel desselben gleichzeitig beide electriche Lichter auftreten, das blaue Glimmlicht und die positive Flamme. Er zieht daraus den wunderlichen Schluss, dass die verdünnte Luft die Eigenschaft besitze, gleichzeitig zwei electriche Ströme in entgegengesetzter Richtung leiten zu können. Ich habe ein anderes, viel natürlicheres Resultat erhalten, nämlich: dass unter den genannten Umständen gar kein Licht erscheint. — **Masson** mag zu seinem Resultate dadurch gelangt sein, dass er zwei vollständige Apparate gegen einander wirken liess, und dass, was wohl mehr als wahrscheinlich ist, die Hämmer beider nicht genau im isochronen und synchronen Tempo arbeiteten. Dann musste das von ihm beobachtete Phänomen ganz natürlich zum Vorschein kommen. — Bei mir konnte ein solcher Vorgang nicht stattfinden, da die inducirenden Drähte beider Rollen hintereinander eine Leitung bildeten, die durch einen einzigen Hammer unterbrochen wurde«.

Von dem Gedanken geleitet, dass electriche Ströme dem Wesen der Sache nach nichts anderes sein möchten,

(1) Pogg. Ann. XCIV, 331.

als Vibrationen, und daß in diesem Falle entgegengesetzte Stromwellen, selbst bei gleicher Stärke, einander nicht würden aufhalten können, war Gintl (1) zu der Entdeckung des gleichzeitigen Hin- und Hertelegraphirens durch ein und denselben Draht gekommen. Aus diesem Grunde hauptsächlich hat diese Entdeckung in der ersten Zeit ihres Bekanntwerdens ein eben so allgemeines als großes Interesse auch in wissenschaftlicher Beziehung erregt. Nachdem das Nähere des Vorganges bekannt geworden war, zeigte sich jedoch, daß sich derselbe nach der gewöhnlichen Vorstellungsweise ganz ungezwungen erklären läßt, ja daß das gleichzeitige Telegraphiren nach entgegengesetzter Richtung und durch denselben Draht unter Umständen stattfinden kann, unter welchen selbst das scheinbare Entgegensetzen zweier Ströme angeschlossen bleibt. Die gleichzeitige Fortpflanzung zweier electrischer Ströme nach entgegengesetzten Richtungen durch denselben Draht wird gleichwohl noch fortwährend auch von Gintl vertheidigt, und selbst die erste Entdeckung dieses Satzes hat er geglaubt für sich in Anspruch nehmen zu müssen (2).

Entgegengesetzte Ströme.

Gaugain (3), in der Absicht, die Abhängigkeit der Leitungsfähigkeit der Luft von ihrer Dichtigkeit zu prüfen, ließ den Strom einer Ruhmkorff'schen Inductionsmaschine durch einen Luftraum gehen, dessen Spannung stufenweise vermindert wurde. Dabei fand er, daß die durch ein Galvanometer angezeigte Stromstärke anfangs zunahm, bei einem gewissen, je nach den Umständen wechselnden Grade der Verdünnung ein Maximum erreichte, und in der am stärksten verdünnten Luft einen kleinsten Werth annahm. Da die dem Maximum der Stromstärke entsprechende Luftspannung, wie Gaugain selbst bemerkt, von zahlreichen Nebeneinflüssen abhängig war, so möchte

Leitungsfähigkeit der Luft.

(1) Wien. Acad. Ber. XIV, 400. — (2) Wien. Acad. Ber. XIV, 287.

— (3) Compt. rend. XLI, 152; Instit. 1855, 262; Arch. ph. nat. XXX, 147.

der hinsichtlich seiner Natur ohnedies schon so complicirte Inductionsstrom schwerlich das passendste Mittel gewesen sein, die electriche Leitfähigkeit der Luft zu studiren.

Electromotorische Kraft.

J. Regnault hat seine Studien über das Maß electromotorischer Kräfte, worüber wir das Nöthige bereits (1) bemerkt haben, jetzt vollständiger bekannt gemacht (2).

Bosscha (3) hat eine kleine Abänderung der von Poggendorff angegebenen Compensationsmethode zur Bestimmung electromotorischer Kräfte in Vorschlag gebracht. Nach dieser Methode (4) findet man bekanntlich die Kraft  $K''$  einer beliebigen Kette, bezogen auf die Kraft  $K'$  einer gegebenen constanten Kette, mittelst der Gleichungen :

$$K'' = \frac{K' r}{r + r'} \text{ und } Q' = \frac{K'}{r + r'}$$

Der Bestimmung von  $K''$  müssen also zwei Messungen, nämlich die der Stromstärke  $Q'$  und die des Leitungswiderstandes  $r$  vorhergehen. Diese Messungen können erspart werden, sobald das Verhältniß  $\frac{r}{r + r'}$  bekannt ist. Bosscha macht nun darauf aufmerksam, daß dasselbe gefunden werden kann, wenn man dem Drahte  $r'$  eine beliebige Drahtlänge  $a'$  zufügt, dann aber auch verhältnißmäßig den Draht  $r$ , in welchem das Regulatorgewinde eingeschlossen ist, um eine Länge  $a$  vergrößert, so daß das Gleichgewicht der Ströme wieder hergestellt wird. Man hat dann

$$K'' = \frac{K' (r + a)}{r + r' + a + a'}, \text{ folglich } \frac{r}{r + r'} = \frac{a}{a + a'}.$$

Holtzmann (5) hat zum Gegenstande einer wissenschaftlichen Untersuchung die Frage gewählt, ob durch den Vorgang einer chemischen Verbindung eine electromotorische Kraft erzeugt, folglich durch den in der ge-

(1) Jahresber. f. 1854, 255. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 453; Arch. ph. nat. XXX, 110. — (3) Pogg. Ann. XCIV, 172. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 805. — (5) Pogg. Ann. XCII, 577.

geschlossenen electrischen Kette vor sich gehenden chemischen Zersetzungsproceß ein bestimmtes Maß von Kraft verzehrt werde, das von der zur Ausgleichung des Leitungswiderstandes erforderlichen Kraft, sowie auch von der Polarisation zu unterscheiden sei. Für das Dasein eines solchen Widerstandes in der thätigen Kette schien ihm zu sprechen, daß die electromotorische Kraft polarisirter Platten, nach der Compensationsmethode gemessen, stets etwas geringer gefunden wird, als nach der gewöhnlichen Ohm'schen Methode. Diesen Unterschied, welchen man bisher der Schnelligkeit beigemessen hat, womit polarisirte Platten einen Theil ihrer Kraft einbüßen, sobald (wie dies bei der Compensationsmethode ganz unvermeidlich ist) der polarisirende Strom unterbrochen oder auch nur geschwächt wird, glaubt nun Holtzmann als die zur Hervorbringung der electrochemischen Zersetzung nothwendige und zu diesem Zwecke ausschließlicly verwendete electromotorische Kraft betrachten zu müssen. Die Gründe, die Holtzmann für seine Ansicht geltend zu machen suchte, sind von Beetz (1) und Buff (2) widerlegt worden.

Gauguin (3) hat sich mit Untersuchungen zur Bestimmung der electromotorischen Gegenkraft, welche der electrische Strom an den in einer Zersetzungsflüssigkeit eingetauchten Polplatten hervorbringt, beschäftigt, weil ihm die bisher zu diesem Zwecke angewendeten Methoden ungenügend erschienen.

D'Almeida, in der bereits erwähnten Arbeit (4), die erst im vorigen Jahre vollständig bekannt geworden ist (5), hatte sich die Aufgabe gestellt, den Einfluß zu bestimmen, welchen freie Säuren und freies Alkali auf die Electrolyse wässriger Salzlösungen äußern. Sein Versuchsverfahren bestand darin, doppelschenkelige Glasgefäße, die nur durch eine enge, mittelst eines Hahnes verschließbare Oeffnung

(1) Pogg. Ann. XCIV, 194. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 37. — (3) Compt. rend. XLI, 1164; Instit. 1855, 451. — (4) Jahresber. f. 1854, 256. — (5) Arch. ph. nat. XXIX, 5.



**Electrolyse.** in Verbindung standen, mit abgemessenen Mengen der Zersetzungsflüssigkeit zu füllen, dann in das eine die positive, in das andere die negative Polplatte einer electricischen Kette einzutauchen. Nachdem der Zersetzungsproceß eine genügende Zeit gedauert hatte, wurden die eingetretenen Veränderungen der Polplatten, sowie diejenigen der Beschaffenheit der Flüssigkeit untersucht. So fand er z. B. bei der Electrolyse einer neutralen salpeters. Silberlösung, daß ein als positiver Pol eingetauchter Silberstreif nach 24 Stunden ununterbrochener Einwirkung des Stromes von seinem Gewichte genau eben so viel verloren, als der negative Pol gewonnen hatte. In der den positiven Pol umgebenden Flüssigkeit fand sich aber nur die Hälfte des von der Polplatte aufgelösten Silbers, die andere Hälfte war zum negativen Pol übergetreten. D'Almeida folgert hieraus, daß der Strom ausschließlich zur electricischen Zersetzung der Silberlösung war verwendet worden. Als bei einem folgenden Versuche der Silberlösung etwas freie Säure zugesetzt worden war, erfuhr zwar der negative Pol wieder eine eben so große Gewichtszunahme, als der positive Einbuße, in diesem Falle aber fand sich die ganze aufgelöste Silbermenge noch in der den positiven Pol umgebenden Flüssigkeit, während die Flüssigkeit des negativen Pols fast genau um so viel ärmer geworden war, als sich an diesem Pol abgesetzt hatte. Hieraus wurde geschlossen, daß in der sauren Lösung nur die Säure zur Fortpflanzung der Electricität gedient habe, und daß der Silberniederschlag am negativen Pole eine secundäre Wirkung des hier abgesetzten Wasserstoffs gewesen sei. Den Grund dieses Verhaltens erblickt d'Almeida in dem erfahrungsmäßig sehr großen Uebergewichte des Leitungsvermögens der freien Säure; in der Art, daß, wenn man annimmt, von jedem Electrolyte wäre ein seinem Leitungsvermögen proportionirter Theil electro-chemisch zerlegt worden, diese Wirkung doch nur einen sehr kleinen Bruchtheil des salpeters. Silbers hätte treffen können.

Ähnliche Resultate lieferten die neutralen schwefels. Electrolyse. Salze des Silbers, Kupfers und Zinks, verglichen mit den sauren Salzlösungen derselben Metalle. Auch bei den alkalischen und Erdsalzen zeigte sich ein großes Uebergewicht der freien Säure. War freies Alkali vorhanden, so theilte sich der Strom zwischen dieses und das neutrale Salz.

Soret (1) hat seine Untersuchungen zur Prüfung des electrolytischen Gesetzes fortgesetzt. In einer früheren Abhandlung (2) zeigte er die Richtigkeit desselben für den Fall der gleichzeitigen Electrolyse verschiedenartiger Kupferlösungen. In dieser neuen Arbeit hat er sich mit der Frage beschäftigt, ob der electriche Strom, wenn er gleichzeitig mehrere Zersetzungszellen durchdringt, deren Flüssigkeiten verschiedenartige electropositive Bestandtheile enthalten, dennoch chemisch proportionale Gewichtsmengen von denselben abscheidet. Die Versuche erstreckten sich auf Wasser, auf Kupfer- und Silberlösungen. Die Gewichtsmengen des electriche abgeschiedenen Kupfers und Silbers wurden auf die gewöhnliche Weise bestimmt, der Wasserstoff durch Verbrennung mit Kupferoxyd wieder in Wasser zurückverwandelt, das dann in Röhren, gefüllt mit durch concentrirte Schwefelsäure getränktem Bimsstein, gesammelt und ebenfalls durch Wägen bestimmt wurde. Bezüglich der Einrichtung des von ihm angewendeten Apparates, der, um Wasserstoffverluste möglichst vermeiden zu können, eine sehr complicirte Gestalt erhalten mußte, verweisen wir auf die von einer Zeichnung begleitete Abhandlung. Die gewonnenen Resultate stimmten sehr gut mit der Theorie. Wurde die Wasserstoffmenge nach dem Kupferniederschlag berechnet, so betrug der größte Unterschied nicht mehr als  $\frac{1}{200}$  der ganzen absorbirten Wassermenge. Eine ähnliche Uebereinstimmung zeigte sich zwischen

(1) Compt. rend. XLI, 220; Instit. 1855, 280; Phil. Mag. [4] X, 210; vollständig in Arch. ph. nat. XXIX, 265. — (2) Jahresber. f. 1854, 256.

**Electrolyse.** den Kupfer- und Silberniederschlägen. Soret folgerte daher, daß die Gewichte von Kupfer, Wasserstoff und Silber, welche durch ein und denselben Strom ausgeschieden werden, sich verhalten wie die chemischen Aequivalente dieser Stoffe, und daß das Faraday'sche Gesetz innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler richtig ist.

Die Stromstärken, mit welchen Soret experimentirte, sind nicht angegeben worden; indessen geht aus seinem Verfahren, so wie aus dem Detail seiner Versuche deutlich hervor, daß er ziemlich starke Ströme angewendet haben muß. Seine Resultate bilden daher eine Ergänzung zu den früher von Buff (1) gewonnenen, durch welche die Richtigkeit des electrolytischen Gesetzes für dieselben Körper, aber nur für sehr schwache Ströme, für welche freilich die Beantwortung der Aufgabe vorzugsweise von Wichtigkeit war, dargethan worden ist. Da von mehreren Physikern hinsichtlich der strengen Geltung dieses Gesetzes gleichwohl noch Bedenken erhoben wurde, und man gefunden zu haben glaubte, daß insbesondere das Wasser einen, wenn auch kleinen Theil der Electricität physikalisch zu leiten vermöge, so entschloß sich Buff (2), die Wasserzersetzung auf's Neue zum Gegenstande einer Untersuchung zu machen. Als Zersetzungsstellen benutzte er Wollaston'sche Spitzen, die in engen graduirten Röhren bis nahe zu der Gegend, die bestimmt war, das entwickelte Gas zu messen, heraufgeschoben wurden. Diese Röhren waren mit luftfreier Flüssigkeit gefüllt, worin man einen Strom sehr feiner Wasserstoffbläschen so lange sich entbinden ließ, als etwas davon aufgelöst wurde. Durch diese Vorsichtsmaßregel gelang es, den Wasserstoffverlust in Folge der Diffusion durch das Wasser fast ganz auszuschließen. Nur der Wasserstoff wurde gemessen. Das Ablesen geschah theils mit Hülfe eines hinter dem senkrecht gerichteten Meßrohr

(1) Jahresber. f. 1858, 279. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 1; Arch. ph. nat. XXIX, 118.

ebenfalls senkrecht aufgestellten Spiegels, theils mit einem <sup>Electrolyse.</sup> Cathetometer aus 3 bis 4 Fuß Entfernung. Die Zersetzung des Wassers, der verdünnten Schwefelsäure und einer Auflösung von Glaubersalz blieben sichtbar bei der Einwirkung electrischer Ströme, welche, vorausgesetzt daß sie ganz für die Electrolyse verwendet worden waren, stündlich doch nicht mehr als etwa den vierten Theil eines Cubikmillimeters Wasserstoff zu liefern vermögen. Diese Schätzung stützte sich auf die Anzeigen einer Tangentenbonssole mit langem Multiplicatordraht und auf die bekannten, mit der magnetischen Kraft des Stroms auf's Sorgfältigste verglichenen Ergebnisse der Electrolyse des salpeters. Silbers. Die Proportionalität der Zersetzung mit der Stromstärke (diese auf ihr Aequivalent in metallischem Silber zurückgeführt) bewährte sich für die genannten drei Flüssigkeiten bis zur Grenze solcher Ströme, durch welche stündlich ungefähr  $\frac{1}{80}$  Cubikcentimeter Wasserstoffgas aus dem Wasser geschieden wurde. Kleinere Unterschiede ließen sich in den Mefsröhren nicht mehr sicher bestimmen. Mittelst engerer Mefsröhren gelang es aber später (1), eine sehr befriedigende Uebereinstimmung, selbst bis zur Grenze von Strömen, welche stündlich nur ein Cubikmillimeter liefern können, darzuthun. Um einen richtigen Begriff von der geringen Stärke solcher Ströme zu erhalten, muß man erwägen, daß dieselben, um auch nur ein einziges Milligramm Wasserstoff liefern zu können, 1116 Stunden in ununterbrochener Circulation bleiben müßten.

Buff hat dann weiter gezeigt, daß auch der Strom der Maschinenelectricität mit derselben Sicherheit und mit ganz gleichem Erfolge, wie ein galvanischer Strom, zur electrischen Zersetzung verwendbar ist. Wenn nämlich die beiden Conductoren der Electrisirmaschine durch eine Reihe guter Leiter in ununterbrochene Verbindung gesetzt werden, so wird der Uebergang beider Electricitäten zu

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 257; Arch. ph. nat. XXXI, 198.

**Electrolyse.** einander so vollständig vermittelt, daß eine besonders sorgfältige Isolirung des Galvanometers ganz überflüssig ist, denn selbst durch Annäherung der Hand an den einen oder andern der Conductoren, ja durch Berührung derselben entsteht keine wahrnehmbare Verminderung des Einflusses auf die Galvanometernadel. Auch eine sehr kurze Luftschicht zwischen Conductor und Ableitung, oder die Trennung beider durch eine Papierfläche vermindert nur wenig die Circulation des Stroms. Die noch immer sehr verbreitete und erst kürzlich wieder von Poggendorff (1) ausgesprochene Meinung, daß es besondere Schwierigkeiten mache, die Ablenkung einer Magnetnadel durch Reibungselectricität zu bewerkstelligen, ist nur ein Vorurtheil. — Läßt man die Maschinenelectricität in der vorher beschriebenen Weise durch Wasser oder durch verdünnte Schwefelsäure gehen, entwickeln sich die Gase an Wollaston'schen Spitzen, und werden sie getrennt aufgefangen, so zeigt sich, daß die eine Spitze nur Sauerstoff, die andere nur Wasserstoff liefert. Läßt man den Strom zwei Flüssigkeiten durchdringen, so werden aus beiden gleiche Wasserstoffmengen abgeschieden. Ein ähnliches Resultat scheint später auch Andrews (2) erhalten zu haben; ausführlichere Mittheilungen fehlen darüber.

Es ist sehr bemerkenswerth, daß wenn man eine feine, mit dem einen oder andern Conductor leitend verbundene Spitze gegen die Oberfläche der Zersetzungsflüssigkeit richtet, und nur eine mit dem andern Conductor verbundene Wollaston'sche Spitze eintaucht, nur an dieser letzteren eine sichtbare Gasentwicklung vor sich geht. Dieselbe Beobachtung machte Poggendorff mittelst einer Volta-Inductionsmaschine (3). Wird das entwickelte Gas aufgefangen, so verhält es sich als reiner Sauerstoff oder als reiner Wasserstoff, je nachdem die Wollaston'sche Spitze

(1) Pogg. Ann. XCIV, 310. — (2) Instit. 1855, 428; Arch. ph. nat. XXX, 336. — (3) Pogg. Ann. XCIV, 312.

mit dem positiven oder negativen Conductor zusammenhing. Electrolyse.  
 Dafs hierbei das andere Gas an der Oberfläche der Flüssigkeit ausgeschieden wurde, liefs sich unzweifelhaft dadurch nachweisen, dafs man die gegen die Flüssigkeit gerichtete Entladungsspitze am oberen Ende eines Mefsrohrs einschmolz, so dafs das untere Ende der Spitze noch in einigem Abstände von dem Spiegel der Flüssigkeit blieb, womit das Rohr nur theilweise angefüllt war. So konnte das an der flüssigen Oberfläche abgesetzte Gas nicht nur gesammelt, sondern auch gemessen und bezüglich seiner Beschaffenheit geprüft werden. Es war Wasserstoff, wenn sich an der eingetauchten Wollaston'schen Spitze Sauerstoff entwickelte, oder umgekehrt Sauerstoff, wenn im Innern der Flüssigkeit Wasserstoff erschien. Die Entbindung eines Stroms sehr feiner Sauerstoffblasen von der eingetauchten Platinspitze wird selbst bei gänzlicher Unterbrechung des leitenden Zusammenhangs des negativen Conductors mit dem Wasser sogleich bemerkbar, wenn man nur die Fläche der Hand oder irgend einen andern Leiter über das Wasser hält, und zwar in einem solchen Abstände, dafs ein Ueberschlagen von Funken nicht eintreten kann. Offenbar mufs in diesem Falle die schwach electricisirte Luft die Rolle der negativen Electrode übernehmen und an allen Puncten der Wasseroberfläche die Ausscheidung von Wasserstoff bewirken; denn es ist einleuchtend, dafs die mit Electricität behafteten Lufttheilchen nach allen Richtungen, welche ihnen offen stehen, den Zutritt zu dem Wasser suchen werden. Also selbst die so überaus kleinen Electricitätsmengen, für welche einzelne Lufttheile die Träger bilden, wenn sie genöthigt werden, ihren Weg durch das Wasser zu nehmen, wirken electrolytisch auf diese Flüssigkeit.

Die bekannte Wollaston'sche oder electrothermische Wasserzersetzung findet nur dann statt, wenn die Electricität mit starker Spannung aus der Spitze in die Flüssigkeit übertritt. Die Quantität der Zersetzung ist in diesem

**Electrolyse.** Falle weit gröfser und hauptsächlich von der Stärke der Spannung abhängig. Indessen auch diese Zersetzung ist, wenn nicht geradezu Funken von Spitze zu Spitze überschlagen, von einer electrolytischen Zersetzung begleitet, wie Buff durch die Analyse der Zersetzungsproducte nachgewiesen hat.

Physikalische  
Leitung in  
Flüssigkeiten.

Es ergibt sich aus den vorstehenden Thatsachen, dafs derjenige Bruchtheil eines electrischen Stroms, welcher möglicher Weise durch das Wasser, ohne dasselbe zu zersetzen, geleitet werden kann, weit innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler liegt, die auch bei den feinsten Gewicht- und Raumesmessungen nicht vermieden werden können, ja dafs er selbst weniger beträgt, als die so geringe Electricitätsmenge, womit ein isolirter Leiter von dem Umfange des kleinsten Lufttheilchens mit wahrnehmbarer Spannung beladen werden kann.

Faraday (1) hat mehrere Gründe hervorgehoben, die gleichwohl die Annahme einer physikalischen Leitung zu begünstigen scheinen. Unter andern führt er an, dafs solche Körper, wie Wasser, salpeters. Kali, schwefels. Natron, Chlorblei und zahllose andere, die zu den Electrolyten gehören, im flüssigen Zustande electrolysirbar sind, im festen Zustande aber der Zersetzung widerstehen. Gleichwohl leiten sie gespannte Electricität, und folglich auch Electricität von noch so geringer Spannung, wenn auch in sehr geringer Menge. Ist nun z. B. das Eis ein solcher Leiter ohne Zersetzung, so vermöge er nur mit Vorbehalt der Behauptung zuzustimmen, dafs das Wasser unmöglich auf ähnliche Weise leiten könne. Bei der electrostatischen Vertheilung verhalte sich das Wasser wie ein Metall; man könne eine Art Verdichtungsapparat bilden, indem man die Metallbelegungen einer Leidener Flasche durch eine leitende Flüssigkeit ersetze. In einer isolirten Wassermasse vermöge man beide Electricitäten durch In-

(1) Phil. Mag. [4] X, 98; Arch. ph. nat. XXX, 158.

fluenz zu trennen, die eine werde angezogen, die andere abgestoßen, ohne daß Zersetzung vor sich gehe; endlich werde während eines Gewitters durch den Regen eine Menge Electricität herabgeführt, getragen von Wassertropfen.

Physikalische  
Leitung in  
Flüssigkeiten.

Auch A. Masson (1) ist im Verfolge seiner Studien über electricische Photometrie zu der Frage geführt worden, ob zusammengesetzte Flüssigkeiten ein eigenthümliches, dem der Metalle ähnliches Leitungsvermögen besitzen, und hat dieselbe bejahend beantwortet. Zur Begründung dieser Ansicht verweist er zunächst auf eine Reihe schon bekannter Vorgänge, bei welchen electricische Ströme ohne direct nachweisbare Zersetzung auftreten; er gesteht jedoch ein, daß in allen diesen Fällen die Polarisirung der Electroden bemerkt wird, und daß an diesem Umstande die scharfe Beweisführung zu Gunsten einer eigenthümlichen Leitfähigkeit scheitert. Indessen scheint es ihm (wir wissen nicht durch welche Erfahrungen) erwiesen, daß dem eigenthümlichen Zustand der Polarisirung, welchen die Pole electricischer Ketten unter dem Einfluß des Stroms annehmen und der auch nach Unterbrechung des Stroms noch fort dauert, wenn auch allerdings gewöhnlich, doch nicht gerade nothwendig eine electricische Zersetzung vorausgegangen sein müsse. Als wichtige Stütze seiner Ansicht betrachtet er dann die von Arago beobachtete Thatsache, daß gut leitende Flüssigkeiten die Oscillationen einer nahe über ihrem Spiegel aufgehängten Magnethnadel in ähnlicher Weise aufhalten, wie dieß unter dem Einflusse von Metallplatten geschieht, woraus hervorgehe, daß geschlossene Ströme in der Masse einer Flüssigkeit circuliren können. Er hält für wahrscheinlich, daß in ähnlicher Weise auch der von Faraday in einer flüssigen Spirale nachgewiesene Inductionsstrom, wenn in einem in sich selbst zurückkehrenden

(1) Ann. ch. phys. [8] XLV, 412; im Ausz. Arch. ph. nat. XXIX, 149.



Physikalische  
Leitung in  
Flüssigkeiten.

Bogen erzeugt, durch seine secundäre Einwirkung auf einen Kupferdraht würde erkannt werden können. In diesem Falle aber, sagt er, würde es schwer sein, anzunehmen, daß in der geschlossenen flüssigen Spirale eine chemische Zersetzung vor sich gehe. Unmotivirt scheint uns indessen nicht die Annahme eines solchen Vorgangs fortschreitender Zersetzung, sondern der experimentelle Nachweis dafür, eben weil dem electrolytischen Gesetze entsprechend die Zersetzung in allen Querschnitten des geschlossenen flüssigen Bogens gleich sein müßte. — Noch führt Masson an, daß er den Strom einer Inductionsmaschine durch absoluten Alkohol zwischen Platindrähten von ungefähr  $\frac{1}{2}$  mm Dicke geleitet habe, daß dabei kein Funkenübergang stattgefunden habe, und daß die Flüssigkeit bis zum vollständigen Sieden erhitzt worden sei, ohne daß gleichwohl auch nur eine Spur von Zersetzung eintrat.

Electrother-  
mische Zer-  
setzungen.

Magrini (1) hat mit Hülfe des Lichtbogens einer Bunsen'schen Säule von 64 Paaren, die er durch Trennung der Kohlenspitzen im Innern von Terpentinöl bildete, eine rasche Zersetzung (natürlich durch Erhitzung) dieser Flüssigkeit bewirkt.

A. Masson (2) hat seine Untersuchungen über die durch den Funken der Inductionsmaschine bewirkten Zersetzungen des Wassers, Alkohols, Aethers, Schwefelkohlenstoffs und Terpentinöls (3) nunmehr vollständig bekannt gemacht, ohne zu dem über diesen Gegenstand bereits Bekannten, theilweise von ihm selbst früher schon Mitgetheilten, wesentlich Neues zuzufügen. Alle diese Zersetzungen sind leicht mit Wollaston'schen Spitzen zu bewerkstelligen. Bei der Wasserzersetzung fand Masson einen Ueberschuß von Wasserstoff immer am negativen Pole, einen Ueberschuß von Sauerstoff am positiven. Auch bemerkte er die reichlichste Zersetzung am negativen Pole. Er vergleicht diese Zer-

(1) Cimento I, 193; Arch. ph. nat. XXX, 71. — (2) Ann. ch. phys. [8] XLV, 489. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1853, 284.

setzungen mit der Wollaston'schen Wasserzersetzung, Electrothermische Zersetzungen. und theilt die auch schon von Andern ausgesprochene Ansicht, daß beide Arten von Erscheinungen als Wirkungen der durch den Funken im Augenblick seines Eindringens in die Flüssigkeit erzeugten Erwärmung zu betrachten seien, einer Erwärmung, welche von einer Temperaturerhöhung der Platinspitzen selbst ganz unabhängig statt finden könne.

Dufour (1) hat den zwischen Spitzen übergehenden Electricisches Licht. Funkenstrom der Reibungselectrisirmaschine unter dem Mikroscope betrachtet, und eine sehr ausführliche Beschreibung der Erscheinungen mitgetheilt, welche sich je nach der Beschaffenheit des Stoffs, woraus die Spitzen gebildet waren, ihrem Abstände und ihrer Temperatur darboten. Neue Thatsachen sind in seiner übrigens lesenswerthen Abhandlung nicht enthalten.

Bei Betrachtung des Funkens der Ruhmkorff'schen Inductionsmaschine im Dunkeln hat du Moncel (2) die Beobachtung gemacht, daß derselbe von einer grünlich-gelben Lichthülle umgeben ist, deren Dicke und Gestalt nach der Stärke des Stromes und der Natur der Poldrähte nicht gleich bleibt, die aber bei geringer Länge der Funken fast immer eine eiförmige Gestalt besitzt. Sie scheint hauptsächlich dem negativen Pole anzugehören und ist nach Seite dieses Pols hin roth gefärbt. Besonders intensiv ist sie und einer Flamme ähnlich, wenn man die Poldrähte mit ätherischem Oel benetzt; auch ist dann die Verknüpfung derselben mit dem negativen Pol sehr deutlich. Die Lage der grüngelben Atmosphäre kann durch einen etwas starken Luftstrom verändert werden; die eigentlichen Funkenscheinen davon nicht ergriffen zu werden.

Auch das Leuchten des Inductionsfunkens im partiellen Vacuum, so wie die hierbei auftretende ungleiche Beschaffen-

(1) Arch. ph. nat. XXVIII, 147. — (2) Compt. rend. XL, 318; Instit. 1855, 42. 69; Pogg. Ann. XCV, 175.

Electrisches  
Licht.

heit des Lichtes an beiden Polen hat du Moncel (1) beobachtet.

Stellt man die Poldrähte der Inductionsmaschine senkrecht neben einander und nähert ihnen von unten eine leitende Flüssigkeit, wobei man es dann ganz in der Gewalt hat, die Funken entweder aus beiden Drähten zugleich auf die Flüssigkeit schlagen zu lassen, oder nur aus einem, während der andere eintaucht, so zeigen sich nach Poggenдорff's (2) Beobachtungen die folgenden Erscheinungen: Der positive Pol zeigt unmittelbar an der Drahtspitze ein gelbes oder rothgelbes Licht, während er darunter auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine blaue Scheibe bildet; — umgekehrt ist der Funkenstrom des negativen Pols in der Umgebung der Spitze blau, während auf der Flüssigkeit ein gelblicher Schimmer ruht. — Bringt man die Flüssigkeit näher an die Drähte, etwa bis auf eine Viertellinie, so reducirt sich das Phänomen auf einen blauen Funken am negativen Pole, und einen gelben am positiven. Am Ausgezeichnetsten tritt die beschriebene Lichtentfaltung über concentrirter Schwefelsäure auf, zumal wenn man sie in einer mäsig (etwa bis zu 8 Zoll Quecksilberdruck) verdünnten Luft hervorruft.

Um das Verhalten des Funkens bequem unter der Glocke einer Luftpumpe beobachten zu können, hat Poggenдорff folgende sehr empfehlenswerthe Anordnung getroffen. Auf die Messingscheibe eines Extratellers der Pumpe wurde eine Glasscheibe gekittet, und in beiden diametrale Löcher angebracht, durchsetzt von dicken, isolirt eingekitteten Kupferstiften, deren Abstand von einander 6 Zoll betrug. Unterhalb und oberhalb ragten sie hervor, um in mit Klemmschrauben verbundenen Löchern an ihren Enden die nöthigen Verbindungsdrähte aufzunehmen. Auf diese Weise ließen sich Apparate der mannichfaltigsten Einrichtung mit aller Bequemlichkeit aufbauen, und es bedurfte

(1) Compt. rend. XL, 844; Instit. 1855, 121. — (2) Pogg. Ann. XCIV, 311.

dann nur, eine Glasglocke darüber zu stülpen, um das <sup>Electriche</sup> Ganze in's Vacuum versetzen zu können. <sup>Licht.</sup>

Wenn man den Inductionsstrom im Innern eines möglichst gut gebildeten Vacuums (z. B. im electrischen Ei) zwischen Kugeln übergehen läßt, so treten bekanntlich ähnliche Erscheinungen auf, wie man sie unter ähnlichen Umständen beim Uebergange des Funkenstromes der Reibungselectricität beobachtet. Der negative Pol umhüllt sich mit einem violetten Glimmlichte, während am positiven Pole eine feuerrothe Flamme haftet und sich gegen die negative Kugel hin erstreckt. Beide Lichter sind geschichtet, oder sie bestehen aus einer Reihe heller Schichten, die durch dunkle Räume von einander getrennt sind (1). Tritt die Erscheinung in einem von Dämpfen freien verdünnten Luftraume auf, so kann durch gegenseitige Annäherung der Pole das rothe positive Licht ausgelöscht werden, während zugleich das violette des negativen Pols sich verstärkt. — Gauguain (2), der sich im verflossenen Jahre mit dem Studium dieser Lichterscheinungen beschäftigt hat, hebt mehrere charakteristische Verschiedenheiten hervor, mit welchen das Phänomen der Schichtung des electrischen Lichtes in verschiedenen verdünnten Gasräumen auftritt. Seine Untersuchungen erstreckten sich auf dampffreie Luft, auf Terpentindampf und auf ein Gemenge von beiden in veränderlichen Verhältnissen. Das Licht wurde in einem gewöhnlichen electrischen Ei entwickelt. Der Gasdruck im Innern desselben betrug 2 bis 3 Millimeter. In einem verdünnten Raume, durch concentrirte Schwefelsäure dampffrei gemacht, fand er die negative Kugel sammt dem sie tragenden Stiele von einer leuchtenden Aureole umhüllt, die aus mehreren blauen aber verschieden nüancirten Schichten zu bestehen schien; die positive Kugel und ihr Stiel waren von einem hellen,

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 273; auch Pogg. Ann. Ergänz.-Bd. IV, 507. — (2) Compt. rend. XL, 1036; Instit. 1855, 150; Pogg. Ann. XCV, 489.

Electricisches  
Licht.

rosenfarbigen, sehr dünnen und flockig aussehenden Lichte umgeben; zwischen beiden Kugeln bemerkte man eine zusammenhängende diffuse rothe Lichtwolke, von der Gestalt einer Kerzenflamme, die Basis auf die positive Kugel gestützt, ihre Spitze gegen die negative gewandt, aber von ihr durch einen dunkelen Raum getrennt. War das Ei mit Terpentinöldämpfen ohne Luft erfüllt, so blieb die Lichthülle auf der positiven Kugel aus, die negative Aureole bot aber ungefähr dieselben Kennzeichen wie in der Luft dar, nur bei etwas bleicherem Farbenton. Zwischen beiden Kugeln zeigte sich eine sehr ausgedehnte Lichtgarbe, von der negativen Aureole durch einen grossen dunkeln Raum getrennt; sie bestand aus sehr feinen und sehr dicht liegenden Schichten von weisser Farbe, mit einem Stich in's Gelbe, die mehrere Stunden anhalten konnten. Befand sich in dem verdünnten Raume ein grosser Ueberschuss von Luft mit wenig Terpentinöldampf, so bot die blaue Aureole des negativen Pols und die rosenfarbene des positiven denselben Anblick dar wie in dampffreier Luft, allein die Lichtgarbe zwischen beiden bestand jetzt aus fünf oder sechs unregelmässig gestalteten und lebhaft rothen Schichten, deren Dasein jedoch nur ein sehr vorübergehendes war, indem sie nach einigen Minuten durch jenes wolkige, diffuse Licht ersetzt wurden, das die dampffreie Luft characterisirt. Neue Beimengung von Oeldampf bewirkte auch die anfängliche Erscheinung wieder, um eben so nach kurzer Zeit wieder zu verschwinden. War Terpentinöldampf in grossem Ueberschuss vorhanden, so waren die Lichterscheinungen ungefähr dieselben, wie im reinen Oeldampf, nur zeigten die Schichten anfangs eine rothe Farbe, die aber nach und nach in die weifsgelbliche überging. Gauguin schliesst aus diesem Verhalten, dass die rothen Schichten von einer Verbrennung des Oeldampfes herrührten. Aber auch die weissen Schichten, gleich den rothen, sind materiell, denn sie gaben dem Saugen der Luftpumpe oder dem Impulse eines Luftstromes nach.

Morren (1) glaubt gefunden zu haben, daß das schwer zu bearbeitende Antimon der thermoelectrischen Kette durch Weisblech mit Vortheil ersetzt werden könne. Letzteres soll in schmalen, an dem einen Ende durch Hämmern gehärteten Streifen mit den Wismuthstäbchen in der bekannten Anordnung verbunden werden. Durch das Härten der Weisblechstreifen am einen Ende werde die Empfindlichkeit dieser Kette in dem Grade gesteigert, daß sie derjenigen der Wismuth-Antimon-Kette nicht nachstehe.

Thermo-  
electricität.

Bekanntlich hat Svanberg (2) die nachher von Franz (3) bestätigte Beobachtung gemacht, daß das Wismuth ein sehr ungleiches thermoelectrisches Verhalten zeigt, je nachdem die aus der krystallinischen Masse gebildeten Stäbe parallel mit der Hauptspaltungsfläche, oder senkrecht gegen dieselbe geschnitten sind. Diese Beobachtung ist neuerdings auch von Matteucci bestätigt worden. Derselbe Gelehrte hat gefunden, daß das Wismuth, wenn seine Hauptspaltungsfläche mit der Bahn eines electricischen Stromes parallel geht, die Electricität merklich besser leitet, als bei der senkrechten Stellung gegen die Stromesrichtung (4).

Wahrnehmungen über das thermoelectrische Verhalten verschiedener Metalle, wenn dieselben durch Vermittelung eines anderen Metalls, insbesondere des Wismuths, zusammengelöthet sind, hat R. A die (5) mitgetheilt. Er findet, daß sowohl bei Stäbchen von einem und demselben, wie von verschiedenen Metallen, die Richtung des Stroms häufig nur davon abhängig ist, ob die Erwärmung rechts oder links von der Löthstelle geschieht.

Knochenhauer (6) hat seine Untersuchungen über die inducirte Ladung der Nebenbatterie fortgesetzt (7).

Induction  
durch  
gespannte  
Electricität.

(1) *Compt. rend.* XLI, 724; *Instit.* 1855, 386; *Arch. ph. nat.* XXX, 384. — (2) *Jahresber. f.* 1850, 245. — (3) *Jahresber. f.* 1851, 288. — (4) In den S. 54 f. angeführten Abhandlungen. — (5) *Chem. Soc. Qu. J.* VII, 309; VIII, 88. 86. — (6) *Wien. Acad. Ber.* XV, 118. — (7) *Vgl. Jahresber. f.* 1858, 294.

Induction  
durch  
gespannte  
Electricität.

Tyndall (1) hat die bekannten Versuche, durch den Entladungsstrom der Flaschenbatterie Inductionsströme zu erzeugen, wiederholt (2). Den tertiären Strom hat er durch ein Verfahren nachgewiesen, welches besonders dann empfehlenswerth ist, wenn es sich darum handelt, die Erscheinung einem größeren Zuhörerkreis zu zeigen, dadurch nämlich, daß er Schiefsbaumwolle damit entzündete.

Volta-  
Induction.

Durch die Induction werden in einem Drahtgewinde nach einander bekanntlich zwei Ströme von entgegengesetzter Richtung erregt, die, obwohl genau gleich an Gröfse, sich doch bezüglich ihrer statischen Intensität und Entwicklungszeit sehr unterscheiden. Dieser Unterschied, wenn schon längst bekannt, ist doch in seiner ganzen auffallenden Gröfse erst seit kurzer Zeit erkannt worden, seitdem man gelernt hat, die Windungen einer Inductionsspirale in vollständigerer Weise zu isoliren. Denn während es hierdurch gelungen ist, die electricische Spannung des in seiner Bewegung aufgehaltenen Oeffnungsstromes bis zu 12 Linien und mehr Schlagweite zu erhöhen, wird die Circulation des Schließungsstromes durch die allerdünnste Luftschicht vollständig unterbrochen. Es ist auf diese Weise das einfachste Mittel gegeben, beide Ströme zu trennen, und ausschließlich nur den Oeffnungsstrom zur Circulation zu bringen. Läßt man die beiden Enden des Drahts in Metallplättchen endigen, so genügt nach Poggendorff's Erfahrungen ein Stück trockenes Fließpapier, zwischen beide gelegt, um den Zweck der Absonderung der einen Electricitätshälfte zu erfüllen, und um einen Strom von constanter Richtung zu gewinnen, ähnlich dem eines galvanischen Stromes, der durch eine sehr grofse electromotorische Kraft in Bewegung gesetzt ist. Was den Grund der so ungleichen statischen Intensität beider Inductionsströme betrifft, so liegt derselbe, wie Poggendorff (3) bemerkt, einfach darin, daß eben durch das Schließen der inducirenden Kette

(1) Phil. Mag. [4] X, 226; Instit. 1856, 27; Arch. ph. nat. XXXI, 247. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 277. — (3) Pogg. Ann. XCIV, 313.

ein geschlossener leitender Kreis gebildet wird, der, wie alle metallischen Continua, welche die Inductionsrolle innerhalb oder auferhalb umgeben, die Entwicklung oder den Verlauf des darin inducirten Stromes verzögert.

Volta-  
Induction.

Die Volta-Inductionsmaschine hat im verflossenen Jahre durch die Bemühungen mehrerer Physiker, wie Poggen-  
dorff (1), Sinstedden (2), Grove (3), wesentliche Verbesserungen erfahren. Zum Zwecke einer besseren Isolirung des Inductionsdrahtes empfiehlt Poggen-  
dorff, den mit Seide stark bewickelten, in der Regel nicht unter  $\frac{1}{4}$  Millimeter dicken Draht nicht zu firnissen, sondern statt dessen einen leicht schmelzbaren Isolator anzuwenden (Wallrath, Stearinsäure, ein Gemische von Wachs und Oel), und denselben stark und über seinen Schmelzpunct hinaus erhitzt aufzutragen, damit er auf den kalten Lagen der Drahtwindungen nicht sogleich erstarre, sondern deren Seideüberzug wohl durchdringe und vollständig tränke. Um ferner nach aufsen hin eine gute Isolation herzustellen, hielt er es für gerathen, den Draht auf einen Glascylinder zu wickeln, die Seitenfassungen dieses Cylinders von Guttapercha zu nehmen, zumal sich in derselben die Ansatzstifte des Drahts sehr wohl befestigen lassen, dann die ganze Rolle mit einem Wachsüberzug zu versehen, und endlich, nachdem auch dieser gefirnist worden, zwei starke Ringe von Guttapercha herumzulegen, mittelst welcher das Ganze auf einem Holzgestelle ruhen könne.

Inductions-  
Electrisir-  
maschine.

Diese Anordnungen, obschon sie mehr zu leisten schienen, als die früher angewendeten Isolirungsmittel, genügten gleichwohl nicht, um eine Inductionsrolle gegen die Zerstörungen zu schützen, welche durch das Ueberspringen

(1) Pogg. Ann. XCIV, 289; XCV, 156; Phil. Mag. [4] X, 1. 119. 203; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1855, 12. 208; Arch. ph. nat. XXX, 67; Ann. ch. phys. [3] XLIV, 375. 883. — (2) Pogg. Ann. XCVI, 353. — (3) Phil. Mag. [4] IX, 1; Instit. 1855, 147; im Ausz. Arch. ph. nat. XXVIII, 142; Ann. ch. phys. [8] XLIII, 379.



Inductions-  
Electricir-  
maschine.

der Funken im Innern entstehen. Dadurch könne leicht der Uebelstand eintreten, daß die anfänglichen Spannungserscheinungen eines Inductionsapparates nach kurzer Zeit des Gebrauchs sehr bedeutend abnehmen. (Referent, der dieselbe unangenehme Erfahrung hatte machen müssen, bemerkte, daß die anfängliche Kraft einer durch Stearin isolirten Inductionsrolle sich wieder herstellte, nachdem durch dieselbe der Strom von 20 Kohlen-Zinkelementen während mehrerer Stunden geleitet worden war und die dadurch erwärmte Rolle sich wieder abgekühlt hatte.)

Den Inductionsdraht pflegt man so zu wickeln, daß die Drahtwindungen Lagen bilden, die sich hin und her ohne Unterbrechung über die ganze Länge der Rolle erstrecken, gewöhnlich in gerader Anzahl, so daß Anfang und Ende des Drahts an einem und demselben Ende der Rolle liegen. Durch die Induction werden alle Windungen, vielleicht mit Ausnahme der den Rändern der Rolle zunächst liegenden, in ziemlich gleichem Grade electricisch erregt, die Spannung von der Mitte aus nach den Enden des ungeschlossenen Drahtes muß daher in entgegengesetztem Sinne wachsen. Indem bei der erwähnten Umwicklungsart Drahtpuncte, die in großer electricischer Differenz stehen, einander sehr nahe kommen, müsse, so schließt Poggendorff, das Ueberspringen von Funken zwischen solchen Punkten sehr befördert werden. Er hält es daher für nützlich, die Rolle ihrer Länge nach in mehrere Abtheilungen zu zerfallen, und nun eine nach der anderen in der früher für die ganze Rolle angewandten Weise mit Draht zu bewickeln, doch mit dem Unterschied, eine ungerade Anzahl von Lagen zu nehmen, um somit den Draht regelmäßig von einer Abtheilung zur andern fortführen, und schließlich seine Enden an den entgegengesetzten Enden der Rolle auslaufen lassen zu können.

Wohl mit größerem Rechte war Sinstedten für eine bessere Isolirung der Drahtlagen von einander bedacht, indem er zwischen je zwei aufeinander folgende Lagen ein

Blatt Wachspapier brachte, so daß die Rolle nicht der Länge, sondern der Dicke nach in eine Anzahl wohl isolirter Abtheilungen getheilt wurde. Zwei und dreißig solcher Papierdicken sollen zusammen noch nicht eine Linie auftragen. Zu demselben Zwecke haben andere mit gutem Erfolge ausgesuchtes Guttapercha-Papier benutzt. Das innere Stanniolblatt scheint Sinsteden bei seinem neuen Apparate weggelassen zu haben, und hat dafür das innere Ende des Inductionsdrahts an das Ende der Magnetisirungsspirale gelöthet. Das äußere Stanniolblatt dagegen ist bedeutend vergrößert und zugleich mit einem Streifen doppelten Wachspapiers in gleicher Richtung, wie der Draht, auf die Rolle fest aufgewickelt. Das Drahtende selbst steht jetzt, so wie wir dies schon früher (1) angerathen haben, mit dem äußeren Stanniolblatte in leitender Verbindung.

Inductions-  
Electrisir-  
maschine.

Durch die Induction wird in einer jeden Windung der Rolle eine electromotorische Thätigkeit von gewisser Stärke angeregt, oder was dasselbe bedeutet: es tritt eine Vertheilung des natürlichen Fluidums nach entgegengesetzten Richtungen ein, und dieser entsprechend eine gewisse Gröfse electricischer Spannung. Diese Spannung oder electricische Triebkraft ist, so lange sich die Windungen von der Quelle der Induction nur in mäßigen Abständen befinden, in allen so ziemlich von gleicher Gröfse. In dem vollkommen isolirten, aber offenen Gewinde häufen sich während der Dauer der Induction die Spannungen sämmtlicher Drahtelemente an den Drahtenden. Denkt man sich daher einen bestimmten, vorgeschriebenen Raum mit Drahtwindungen gefüllt, so müßte die Spannung entgegengesetzter Electricitäten an den Enden dieses Drahts um so größer werden, je kleiner sein Querschnitt, d. h. eine je größere Anzahl Windungen aus der gegebenen Kupfermasse gebildet worden war. Allein mit dem Anwachsen der electricischen Dichtigkeit bereits im Innern der Rolle vermehrt sich auch die

(1) Jahresber. f. 1858, 300.

Inductions-  
Electricitäts-  
maschine.

Schwierigkeit, die nöthige Isolirung zu schaffen, und dadurch kann, wie Poggendorff bemerkt hat, ein großer Theil des Nutzens sehr dünner Drähte leicht wieder aufgehoben werden. Ueberdies kann durch Verringerung der Drahtdicke zugleich auch die circulirende Electricitätsmenge vermindert werden. Doch ist diese Menge, bei gegebener Drahtmasse, nicht von der Drahtdicke allein abhängig. Einen sehr wesentlichen Einfluss darauf äußert derjenige Widerstand, den der Inductionsstrom außerhalb der Drahtrolle zu überwinden hat, in der Weise, daß wenn der letztere Widerstand bekannt ist und nicht eine weit überwiegende Größe bildet, die vortheilhafteste Drahtdicke berechnet werden kann, nach dem Satze, daß für eine gegebene Drahtmasse und inducirende Kraft das größte Maß der Induction dann erreicht werden wird, wenn man die Drahtdicke so gewählt hat, daß der Widerstand des Inductionsdrahtes dem des äußeren Widerstandes gleich kommt.

Die inducirende Kraft des galvanischen Stromes, der durch den inducirenden oder Hauptdraht circulirt, steht bekanntlich in zusammengesetztem Verhältnisse der Stromstärke und der Zahl der Windungen. In so fern könnte es ziemlich gleichgültig sein, ob man die Hauptrolle aus einer großen Anzahl Windungen eines dünnen Drahts, oder aus weniger Windungen eines verhältnißmäßig dickeren Drahts gebildet hat. Gleichwohl scheint der dickere und dafür kürzere Draht einen wirklichen Vorzug zu bieten. Denn die inducirende Kraft kann nur dann zur vollen Verwendung gelangen, wenn der Strom, der sie erzeugt, zum vollständigen Erlöschen gebracht wird. Diese Bedingung läßt sich aber bei einem kurzen Drahte leichter erreichen, als bei einem langen, weil der im Augenblicke der Unterbrechung entwickelte Extrastrom in dem ersteren die geringere Spannung (statische Intensität) besitzt, folglich an der Unterbrechungsstelle leichter und vollständiger aufgehalten wird.

Sinsteden versichert, eine bedeutende Verstärkung der Induction, unter sonst gleichen Verhältnissen, durch Anwendung eines geschlossenen Magnets erzielt zu haben.

Den Neeff'schen Unterbrecher liefs Poggendorff als ein selbstständiges, von den übrigen Bestandtheilen der Maschine getrenntes Instrument anfertigen, um ihn so nach Belieben mit dem Uebrigen verbinden und nöthigenfalls auch unter der Luftpumpe anwenden zu können. Diese Anordnung hat den Vorzug, daß sie gestattet, den Einfluß einer jeden Abänderung in der Einrichtung des Unterbrechers selbstständig prüfen zu können. Bei der gewöhnlichen Einrichtung des Unterbrechungsapparates ist die galvanische Kette einen verhältnismäßig nur kurzen Theil einer jeden Schwingungsperiode des Hammers geschlossen, so daß dem circulirenden Strome während der Ruhelage des Hammers nicht die erforderliche Zeit bleibt, die Magnetisirung der Eisenstäbe bis zum möglichen Maximum zu vervollständigen. Dann reißt sich der Hammer von seiner Widerlage (dem Ambos) nicht gleich mit seiner größten Geschwindigkeit (durch den Impuls eines Stosses), sondern nach und nach los, was zur Folge hat, daß der Strom nicht augenblicklich mit der beginnenden Bewegung des Hammers erlischt, sondern durch Vermittlung des Unterbrechungsfunkens noch eine kurze Zeit, wiewohl mit abnehmender Stärke, fort dauert. Durch beide Einflüsse, sowohl die unvollkommene Entwicklung des Magnetismus, wie den verlangsamten Abfall des Stromes, wird der Betrag der Induction geschmälert. Sinsteden hat diesen Uebelständen durch eine ihm eigenthümliche Einrichtung des Unterbrechers abzuhelpen gesucht (1). Derselbe Zweck kann aber auch durch den Unterbrechungsapparat erreicht werden, welchen Halske zuerst bei den nach ihm und Siemens benannten automatischen Telegraphen angebracht hat.

(1) Pogg. Ann. XCVI, 366.

Inductions-  
Electrisir-  
maschine.

Einen sehr auffallenden Einfluss auf die Stärke der Induction übt der Condensator. Derselbe besteht nach der zuerst von Fizeau (1) gegebenen Einrichtung aus gefirnishten Zinnplatten. Den Ruhmkorff'schen Maschinen wird gegenwärtig zu demselben Zwecke ein auf beiden Seiten mit Stanniol belegtes Stück Wachstaffet beigegeben. Um wenig Raum einzunehmen, ist es zu hin- und hergehenden Lagen gefaltet, so dass immer nur Theile ein und derselben Belegung mit einander in Berührung kommen können. Jede der Stanniolfächen enthält 8 Par. Fuß Länge und 11 Zoll Breite. Poggendorff empfiehlt, die gefalteten Lagen durch dazwischen geschobene Papptafeln zu trennen, um so zu verhüten, dass die Belegungen sich rückwärts selber berühren, was nothwendig einen nachtheiligen Einfluss haben muss. Nach Erfahrungen von Halske, welche Poggendorff bestätigt, soll indessen ein einziges belegtes dünnes Glimmerblatt von nicht mehr als Octavformat Gröfse fast dieselben Dienste leisten, wie jener große Condensator. Ferner werden als sehr zweckmäßige Ersatzmittel für die ziemlich dicke Taffetwand empfohlen: Postpapier, auf beiden Seiten mit alkoholischer Schellacklösung oder Bernsteinfirnis bestrichen; dünnes Wachspapier von weißem Wachs, wie man es in den Apotheken bekommt, und dann mit Lackfirnis überzogen; endlich Scheiben von sehr dünnem englischem Glase, von der Beschaffenheit, wie man dasselbe zu Deckplatten bei mikroskopischen Präparaten verwendet. — Die Drähte, welche zu dem Condensator führen, werden am Besten in ganz geringer Entfernung von der Unterbrechungsstelle, diesseits und jenseits derselben angelegt. — Die Gröfse, welche einem Condensator gegeben werden muss, richtet sich, das Material desselben als gegeben vorausgesetzt, hauptsächlich nach der statischen Intensität des Extrastroms, d. h. desjenigen Inductionsstroms, der in der eigenen Bahn

(1) Jahresber. f. 1853, 300.

des galvanischen Stroms bei dessen Unterbrechung entsteht. Je kräftiger daher die galvanische Batterie, je leitender und zugleich länger die Bahn ihres Stroms, desto größer muß der Condensator sein, wenn eine energische Funkenentwicklung zwischen den Enden des Inductionsdrahts erhalten werden soll. Auch die Beschaffenheit des letzteren Drahts ist nicht ohne Einfluß. Man erkennt dies, wie Poggendorff bemerkt, deutlich an den Funken am Unterbrecher; sie sind unter allen Umständen bei einem langen, dünnen Inductionsdrahte kleiner, als bei einem kurzen, dicken. Für gleiche Kupfermasse verlangen also die kürzeren Inductionsdrähte größere Condensatoren, als die längeren. In verdünnter Luft, z. B. im inneren Raume des s. g. electrischen Eies, tritt der Nutzen des Condensators mehr und mehr zurück, je vollkommener das Vacuum hergestellt ist. Ueberhaupt wirkt der Condensator nur dann verstärkend, wenn zwischen den Polen des Inductionsdrahts ein Widerstand zu überwinden ist. Je mehr dieser vermindert wird, desto mehr nimmt die Verstärkung ab. Deshalb äußert sich auch die Wirkung des Condensators am kräftigsten bei den Funken in freier Luft, während er auf die GröÙe der in dem geschlossenen Inductionsdraht entwickelten Electricitätsmenge nicht den geringsten Einfluß hat.

Inductions-  
Electricir-  
maschine.

Fizeau hatte die Ansicht, daß durch den Condensator der Extrastrom im Hauptdrahte unterdrückt werde. Dies könnte aber nur durch einen Condensator von unendlicher GröÙe geschehen, indem er die Stromstärke unverändert lassen würde. Dann müßte aber auch die Induction ausbleiben. In der That soll die Wirksamkeit des Condensators darin bestehen, daß er dem in seiner Entwicklung begriffenen Extrastrome im ersten Augenblicke der Unterbrechung eine Ableitung bietet, die seinen Uebertritt zwischen Hammer und Ambos erschwert oder ganz hindert. Da hierbei der Condensator geladen wird, so muß er auch, um seinen Dienst anhaltend verrichten zu können, vor der nächsten Unterbrechung des Stroms wieder ent-

Inductions-  
Electricitäts-  
maschine.

laden werden; und dies geschieht nach Poggendorff's Beobachtungen auch wirklich bei jeder der Schließungen, die mit den Unterbrechungen abwechseln. Beide Acte, sagt er, sind von Funken begleitet, und somit bietet der Neeff'sche Hammer, bei Anwendung eines Condensators, immer eine doppelte Reihe von Funken dar, die das Auge, wegen ihrer schnellen Folge, zwar nicht von einander sondern, wohl aber an ihrem Character unterscheiden kann. Der Unterbrechungsfunke wird durch den Condensator immer geschwächt, und der Grad der Schwächung dürfte wohl als ein Mafsstab seiner Wirksamkeit zu betrachten sein; — aber der durch ihn veranlafste Entladungsfunke steht in einem umgekehrten Verhältnisse. So kommt es denn, dafs das Lichtphänomen beim Neeff'schen Hammer durch die Hinzufügung des Condensators, je nach den Umständen, bald scheinbar nicht verändert wird, bald sich zu vergrößern, bald zu verringern scheint. Die Entladungsfunken, wo sie auftreten, sind massiger als die Unterbrechungsfunken, verbreiten ein sehr helles Licht, sprühen umher, und nehmen bei Condensatoren von geringen Dimensionen förmlich die Gestalt einer kleinen Flamme an, die unter dem Hammer hervorbricht. Da diese Funken die Unterbrechungsstelle stark angreifen, so wird empfohlen, den Hammer stets als negativen Pol der Kette zu wählen, weil nur dieser sich abnutzt, der Platinstift aber, der den Hammer bildet, sich leichter in brauchbaren Stand zurückführen und ersetzen läßt, als die Platinplatte, gegen welche er schlägt.

Sinsteden hat von der jedesmaligen Entladung des Condensators eine etwas abweichende Erklärung gegeben, indem er darzuthun versucht, dafs dieselbe unmittelbar durch die Magnetisirungsspirale bewirkt werde, durch welche, wie man weifs, beide Belegungen in ununterbrochener metallischer Verbindung stehen. Wenigstens soll diese Entladungsweise dann stattfinden, wenn die Bahn des galvanischen Stromes aus einem kurzen und dicken

Draht gebildet sei, während bei langen und dünnen Drähten ein mehr oder weniger großer Theil der Ladung allerdings auch durch die unterbrochene Stelle als Funke überschlagen könne. So wahrscheinlich diese Annahme ist, so möchten doch die Folgerungen, welche Sin steden an den Rücklauf des Extrastroms durch die Hauptspirale knüpft, insbesondere der Einfluß zu Gunsten einer stärkeren Entfaltung der Induction, noch sehr einer weiteren experimentellen Bestätigung bedürfen.

Inductions-  
Electricitäts-  
maschine.

Schon Fizeau hatte die Bemerkung gemacht, daß der Condensator durch einen langen, dünnen Metalldraht, der die vibrirenden Theile des Hammers verbindet, so schlecht leitend, daß er den galvanischen Strom fast ganz unterbricht, dem Extrastrom aber gleichwohl noch eine genügende Ableitung bietet, einigermaßen ersetzt werden könne. Poggendorff (1), der dieses Ersatzmittel prüfte, fand, daß es seinen Zweck doch nur unvollkommen erfüllt, wohl deshalb, weil dabei die Kette immer geschlossen bleibt. Er wurde hierdurch auf den Gedanken geleitet, die Unterbrechung des Stroms innerhalb einer Flüssigkeit geschehen zu lassen. In dem eigens zu diesem Zwecke eingerichteten Unterbrechungsapparate wurden nach einander verschiedene Flüssigkeiten angewendet, verdünnte Schwefelsäure, Terpentinöl, Alkohol, Brunnenwasser, destillirtes Wasser. Nur die drei letzten dieser Flüssigkeiten, insbesondere die letzte, gaben starke Wirkungen, obschon sie der eines guten Condensators doch nicht gleich kamen. Interessant war es, zu sehen, wie ein einziger Tropfen Wasser, zwischen die vibrirenden Theile des Unterbrechers gebracht, sogleich einen lebhaften Funkenstrom zwischen den Spitzen oder Polen des Inductionsdrahts hervorbrachte, bei Abständen, wo ohne denselben nicht ein einziger Funke erschienen wäre.

(1) Pogg. Ann. XCIV, 320.



Inductions-  
Electrirmaschine.

Die Ueberlegenheit des Condensators ergab sich gleichwohl in augenfälliger Weise dadurch, daß durch seine gleichzeitige Anwendung die Wirksamkeit noch verstärkt wurde. Endlich glückte es ihm, eine vollkommen gleichkräftige Funkenwirkung der Inductionsrolle, wie mit dem Condensator, auch ohne dessen Benutzung zu erhalten, als er das Spiel des Neeff'schen Unterbrechers in dem Vacuum der Luftpumpe, d. h. in einer Atmosphäre von 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Linien Quecksilberdruck, vor sich gehen liefs (1). Als Ersatzmittel für den Condensator in der Praxis ist dessenungeachtet weder das destillirte Wasser zwischen Hammer und Ambos, noch der luftverdünnte Raum zu empfehlen, weil die gegen einander schlagenden Theile, wenn sie, wie gewöhnlich, beide von Platin sind, in Folge der sehr bedeutenden Verstärkung des übergehenden Funkens, außerordentlich stark angegriffen werden. Dieser zuletzt gerügte Uebelstand läßt sich indessen vermeiden, wenn man, den Ideengang Poggendorff's verfolgend, dem Extrastrom, anstatt ihn in seiner natürlichen Bahn durch Wasser gehen zu lassen, eine Seitenableitung durch die Flüssigkeit darbietet. Platinplatten in destillirtes Wasser tauchend, sind durch kurze, dicke Drähte mit beiden Seiten der Unterbrechungsstelle in Verbindung gesetzt. Bei passend gewählter Dicke der Flüssigkeitsschicht zwischen den Platten und genügender Einsenkungstiefe bringt man es bald dahin, daß eine sehr kräftige Induction mit einem Minimum des Funkenübergangs an der Unterbrechungsstelle zusammenfällt.

Die Versuche Poggendorff's über die Unterbrechung des inducirenden Stroms im Innern von Flüssigkeiten sind von Gaugain wiederholt und bestätigt worden. Letzterer hat daraus die seltsame Folgerung gezogen, daß der Extrastrom schwieriger vom Wasser als von der Luft geleitet werde, bezüglich deren näherer Begründung wir auf die Abhandlung verweisen (2).

(1) Pogg. Ann. XCV, 156. — (2) Compt. rend. XLI, 405; Instit. 1855, 805; Arch. ph. nat. XXX, 148.

Wir haben schon erwähnt, daß Sinsteden eine bedeutende Verstärkung des Inductionsfunkens dadurch erzielt hat, daß er die Enden der Inductionsspirale mit Zinnblatt in Verbindung setzte. In weiterer Ausdehnung dieses Principis haben Poggendorff (1), Grove (2) und nachträglich auch Masson (3) empfohlen, die beiden Enden des Inductionsdrahtes zu den beiden Belegungen einer Leidener Flasche oder Batterie (und zwar das äufsere Drahtende als das am Besten isolirte zur inneren Belegung) und erst von hier aus zu den Entladungsspitzen zu führen. Man erhält dann breite, geräuschvolle Funken, die an Glanz und Kräftigkeit die dünnen directen Inductionsfunken bedeutend übertreffen, obwohl sie ihnen an Schlagweite nachstehen. Grove bemerkt, es sei wesentlich, um eine möglichst grofse Wirkung zu erzielen, ein gewisses Verhältnifs zwischen der Gröfse des Inductionsapparates, der Kraft der Kette und den Dimensionen des Verdichtungsapparates durch Versuche zu ermitteln.

Inductions-  
Electricitäts-  
maschine.

Es ist eine sehr auffallende Thatsache, daß belegte Glastafeln oder Leidener Flaschen, ungeachtet sie die Wirkung der Induction so bedeutend verstärken können, gleichwohl entweder gar keine, oder doch verhältnifsmäfsig nur geringe bleibende Ladungen annehmen, selbst wenn das äufsere Ende des Inductionsdrahtes vom Knopfe der Flasche so weit absteht, daß eben nur noch ein Funkenübergang stattfindet. Man glaubte anfangs, daß die auf den Belegungen sich ansammelnden Electricitäten durch die Glasmasse selbst wieder zu einander überträten. Wäre dies jedoch der Fall, so würde der Durchgang noch leichter erfolgen müssen, wenn die Platinspitzen unmittelbar gegen die Glasflächen gerichtet würden. Man findet aber im Gegentheil, daß eine zwischen die Polspitzen geschobene, reine und trockene Glasscheibe die Entladungen der indu-

(1) Pogg. Ann. XCIV, 326. — (2) In der S. 245 angef. Abhandl. — (3) Ann. ch. phys. [8] XLV, 392.

Inductions-  
Electrisir-  
maschine.

cirten Electricität fast ganz unterbricht. Die Erscheinung hat vielmehr, wie Poggendorff gezeigt hat, darin ihren Grund, daß unter allen Umständen die Flasche durch den Inductionsdraht selbst wieder entladen wird. Der Beweis dafür liegt in der Thatsache, daß der Strom des Inductionsdrahtes, selbst wenn die Pole desselben die Belegungen der Flasche nicht berühren, sondern durch eine Luftschicht Funken auf sie aussenden, immer ein hin- und hergehender ist, und daher die Nadel eines in den Draht eingeschalteten Galvanometers nicht ablenkt. Aus diesem Wechsel der Stromesrichtung erklärt sich die bekannte, zuerst von Sinsteden bemerkte, aber damals nicht deutlich erkannte (1), kürzlich auch von du Moncel (2) wahrgenommene Thatsache, daß ein in die Bahn des Inductionstromes eingeschalteter Condensator die Fortdauer der electrischen Bewegung fast ungestört läßt. Eben darauf beruhen die folgenden merkwürdigen Erscheinungen, welche Poggendorff beobachtet hat. Man lege eine quadratische Kupferplatte, die mit dem einen Polende verbunden ist, auf den Tisch, bedecke sie mit einer Glasplatte und lege auf diese eine zweite kleinere Kupferplatte, die mit dem andern Pol in Verbindung steht. Sowie dann der Apparat in Thätigkeit gesetzt wird, hört man ein fortdauerndes lautes Knistern; und wenn man den Versuch im Dunkeln anstellt, so sieht man die kleine runde Scheibe von einer Aureole electrischen Lichtes umgeben, bestehend aus zahllosen kleinen Funken, die in unaufhörlicher Bewegung begriffen sind.

Läßt man den Inductionsstrom im Innern eines möglichst luftleeren Glassphäroïds, des s. g. electrischen Eies, zwischen Metallkugeln übergehen, so erblickt man die eine, und zwar immer nur die mit dem negativen Pole verbundene Kugel von einem schönen blauen Lichte umhüllt. Sowie man aber hinter dem Ei eine Leidener Flasche oder

(1) Vgl. Jahresber. f. 1853, 297. — (2) Instit. 1855, 52.

belegte Glastafel in die Kette bringt, erscheinen beide Kugeln blau, und wenn das Vacuum nur mäfsig ist, sieht man auf jeder dieser blauen Lichthüllen sich noch die positive Flamme erheben, — natürlich nicht, weil jetzt entgegengesetzt gerichtete Ströme gleichzeitig durch den luftverdünnten Raum gingen, sondern weil sie in so schneller Folge mit einander abwechseln, dafs das Auge den Wechsel nicht mehr erkennen kann.

Inductions-  
Electrisir-  
maschine.

In dem folgenden, von Gaugain (1) ersonnenen Versuche tritt dieses Hin- und Herwogen der inducirten Electricität beim Einschalten eines Condensators noch augenscheinlicher hervor. Er liefs die eine Kugel des electrischen Eies sammt Stiel und Fassung, mit Ausnahme eines auferordentlich kleinen Theils der Kugeloberfläche, mit einer isolirenden Substanz überziehen. Das so zubereitete Ei, möglichst luftleer gemacht und zugleich mit einem Galvanometer in die Kette des Inductionsdrahtes eingeschlossen, zeigte einen bemerkenswerthen Einfluß auf die Bewegung der Electricität. Gingen nämlich die den Unterbrechungen des Inductors entsprechenden Inductionsströme (die einzigen, welche das luftleere Ei unter gewöhnlichen Umständen durchläfst) von der überzogenen Kugel zu der nackten, so wurde die Nadel stark abgelenkt; bei umgekehrter Richtung des Stromes blieb dagegen die Ablenkung fast ganz aus; kleine, noch sichtbare Schwankungen zeigten sich sowohl im positiven wie im negativen Sinne.

Gaugain verband nun die untere Seite einer horizontal gelegten Franklin'schen Tafel mit dem negativen Pole der Inductionsspirale, während von der oberen Belegung zwei Verbindungsdrähte a und b zu dem positiven Pole führten. In jeden dieser Zweige wurde ein Galvanometer und ein in der vorher beschriebenen Weise zuberei-

(1) Compt. rend. XL, 640; Instit. 1855, 99; Arch. ph. nat. XXVIII, 815; Pogg. Ann. XCV, 163; Phil. Mag. [4] X, 207; ferner Compt. rend. XLII, 17; Instit. 1856, 9; Arch. ph. nat. XXXI, 241.

Inductions-  
Electricitäts-  
maschine.

tetes Ei eingeschaltet, doch so, daß im Zweige a der Strom nur vom Pole zum Condensator, im Zweige b nur vom Condensator zum Pole gehen konnte. Sowie die Maschine zu wirken begann, wurden beide Galvanometernadeln abgelenkt, und zwar in entgegengesetztem Sinne, so daß die eine den vorwärts schreitenden, die andere den zurückkehrenden Strom anzeigte. Auch waren beide Ablenkungen fast von gleicher Stärke.

Gauguin stützte die Erklärung dieses merkwürdigen Versuchs auf die unter gewöhnlichen Umständen durch die Erfahrung allerdings vollkommen gerechtfertigte Annahme, daß durch das Ei, wie stark es auch ausgepumpt sein möge, stets nur der Oeffnungsstrom sich einen Weg zu bahnen vermöge, und daß ferner, wenn auf der einen Seite des Eies der Electricität eine nur sehr kleine Uebergangsstelle dargeboten werde, in diesem Falle auch der Oeffnungsstrom nur noch in einer Richtung durchdringen könne. Daraus folgt, sagt er, daß das Ei, so wie er angegeben vorgerichtet, gegen eine gewisse Klasse von electrischen Strömen die Rolle übernimmt, welche Ventile gegen Flüssigkeiten spielen. — Riefs (1) hat diese Ansicht dahin berichtigt, daß das Ventil-Ei (wie Gauguin seinen Apparat nennt) dem Inductionstrom von der einen Seite her nicht eigentlich den Durchgang verwehre, sondern nur die Art der Entladung modificire. Von der bedeckten zur nackten Kugel bewege sich die Electricität allmähig und in lange anhaltendem Strome durch den leeren Raum, wodurch ein kräftige Einwirkung auf die Galvanometernadel gestattet sei. Von der nackten zur bedeckten Kugel dagegen finde eine raschere Entladung, mehr ein Entladungsschlag statt, der auf die Nadel wenig oder nicht einwirken kann, weil das Multiplicatorgewinde für stark angehäuften

(1) Berl. Acad. Ber. 1855, 898; Pogg. Ann. XCVI, 177; Phil. Mag. [4] X, 313; Instit. 1855, 442; Arch. ph. nat. XXXI, 289; ferner Compt. rend. XLII, 299; Instit. 1856, 70; Arch. ph. nat. XXXI, 242.

Electricität gewöhnlich nicht genügend isolirt ist. Dieser Entladungsstrom von kürzerer Dauer besitze aber eine ungleich stärkere wärmende Kraft, wirke daher (wie Riefs in der That nachgewiesen hat) kräftiger auf das electriche Luftthermometer, und bewirke aus demselben Grunde ein Losreißen und Fortschleudern glühender Theilchen von den Polflächen. Hierdurch endlich werde der Raum zwischen den Polen mit leitender Materie gefüllt, welche die Leitungsfähigkeit desselben genügend vermehren, um nun auch dem ersten Inductionsstrom, dem Schließungsstrom, den Durchgang zu gestatten. Diesen Erläuterungen entsprechend giebt Riefs dem in allen Puncten gleichwohl noch nicht vollständig aufgeklärten Vorgange folgenden Ausdruck: Wenn man den Gesamtstrom der Inductionsmaschine durch sehr verdünnte Luft zwischen einer sehr kleinen und einer dagegen großen Fläche übergehen läßt, so geht, wenn die kleine Fläche durch den Oeffnungsstrom positiv wird, nur der Oeffnungsstrom über. Wenn hingegen die kleine Fläche durch den Oeffnungsstrom negativ wird, so geht außer diesem Strome auch der Schließungsstrom über.

Inductions-  
Electricir-  
maschine.

Wenn man ein empfindliches Quecksilberthermometer in den Funkenstrom des Inductionsapparates bringt, so findet sogleich ein bedeutendes Steigen desselben statt, das, wie Poggendorff (1) bemerkt, zu der geringen Wärmeentwicklung im Drahte selbst in schneidendem Gegensatze steht. Dieses Steigen ist, bei Gleichheit aller übrigen Umstände, verschieden nach der Natur der Stoffe, von welchen die Funken ausströmen. Graphit gab unter den geprüften Körpern die geringste Erwärmung. Platin, Kupfer, Eisen und Silber weichen in dieser Beziehung wenig von einander ab, obwohl es scheint, daß unter ihnen Silber am stärksten, Platin am schwächsten wirke. Eine weit stärkere, bis zur

Wärmewir-  
kungen der  
Inductions-  
funken.

(1) Pogg. Ann. XCIV, 682; Berl. Acad. Ber. 1855, 127; Phil. Mag. [4] X, 199; Instit. 1855, 406.

Wärmewir-  
kungen der  
Inductions-  
funken.

doppelten Erwärmung wurde erhalten, wenn die Funken zwischen Spitzen von Blei, Zinn, Antimon, Zink oder Wismuth übergingen.

Auch die Ungleichheit in der Temperatur der beiden Pole des Inductionsdrahts konnte durch das Thermometer nachgewiesen werden. Waren die Spitzen  $4^{\text{mm}},5$  von einander abstehend, so stieg das Thermometer während einer Minute an der negativen stets 6 bis  $7^{\circ}$  höher, als an der positiven, wenn die Poldrähte aus Zink oder Zinn von etwa  $1^{\text{mm}}$  Dicke bestanden. Bildete man die Poldrähte aus verschiedenen Metallen, so stieg das mitten im Funkenstrom aufgehängte Thermometer dann am meisten, wenn das leicht schmelz- und verdampfbare Metall sich am negativen Pole befand.

Im partiellen Vacuum vermindert sich die Erwärmung zwischen den Polen mit der abnehmenden Dichtigkeit der Luft, weil trotz des Wachsens der Stromstärke der Widerstand verringert wird.

Rotations-  
magnetismus.

Plana (1) veröffentlichte eine Untersuchung über die Anwendung des Principes des magnetischen Gleichgewichts zur Bestimmung der Bewegung, welche eine horizontale, in ihrer Ebene gleichförmig sich drehende Kupferscheibe einer Magnetenadel mittheilt, die entweder nur sich in einer der Scheibe parallelen Ebene, oder in einer bestimmten Verticalebene bewegen kann.

Abria (2) hat seine Untersuchungen über die Gesetze des Rotationsmagnetismus nunmehr vollständig bekannt gemacht (3).

Jamin (4) hat einige Beobachtungen über electromagnetische Rotationen, welche in der Flüssigkeit eines Zersetzungsbehälters und unter dem Einflusse der Pole eines

(1) Cimento II, 81. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 172; im Ausz. Compt. rend. XL, 694; Instit. 1855, 106; Arch. ph. nat. XXX, 232. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1854, 274. — (4) Ann. ch. phys. [3] XLIII, 334; Pogg. Ann. XCV, 602.

Magneten statt finden, mitgetheilt. Die von ihm gegebene Erklärung stimmt ganz mit derjenigen überein, welche von dieser, bekanntlich zuerst von Davy beobachteten Klasse von Erscheinungen, schon längst, und noch zuletzt in sehr eingehender Weise, von Poggendorff gegeben worden ist (1).

Rotations-  
magnetismus.

Felici (2) hat sich mit dem Studium derjenigen magnet-electrischen Ströme beschäftigt, welche ein rotirender Magnet in seiner eigenen Masse erzeugt, oder welche in einer horizontalen Kupferscheibe hervorgebracht werden, wenn dieselbe um die durch ihren Mittelpunkt gehende verticale Axe eines Magnetstabes rotirt (3). Neue Thatfachen oder Gesichtspunkte scheint er dieser interessanten Klasse magnet-electrischer Erscheinungen nicht abgewonnen zu haben.

Wertheim hat die schon früher (4) von ihm angezeigten Versuche über Inductionswirkungen durch Torsion wiederholt und bestätigt (5). Die Torsion für sich allein ist unzureichend, neutrales Eisen zu magnetisiren; allein sie macht es geschickt, eine viel bedeutendere Menge Magnetismus zu erlangen und festzuhalten, als es annehmen würde, wenn sein mechanisches Gleichgewicht nicht gestört wäre. Bezüglich allgemeiner Betrachtungen über die Unverträglichkeit der gegenwärtigen Theorie des Magnetismus mit den beobachteten Erscheinungen, welche Wertheim seinen thatsächlichen Mittheilungen anschliesst, verweisen wir auf seine Abhandlung, die bis jetzt nur im Auszuge vorliegt.

Induction  
durch  
Torsion.

Foucault (6) hat, wie schon S. 28 erwähnt, eine sehr merkliche Temperaturerhöhung dadurch hervorgebracht, daß er den Stand einer um ihren Mittelpunkt drehbaren Metall-

Wärme durch  
Magneto-  
Induction.

(1) Pogg. Ann. LXXVII, 21; vgl. auch Jahresber. f. 1849, 213. — (2) Cimento I, 325; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] XLIV, 343. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1852, 287. — (4) Jahresber. f. 1852, 287; auch Pogg. Ann. LXXXVIII, 331. — (5) Compt. rend. XL, 1234; Instit. 1855, 201; Arch. ph. nat. XXIX, 345; Pogg. Ann. XCVI, 171. — (6) In der S. 28 angef. Abhandl.



Wärme durch  
Magneto-  
Induction.

scheibe zwischen die Pole eines kräftigen Electromagneten brachte, und sie dann in eine sehr schnelle rotirende Bewegung versetzte. Bekanntlich werden durch die Drehung unter den beschriebenen Umständen in einer Metallscheibe in sich selbst zurückkehrende Ströme inducirt, die, indem sie auf den Magnet zurückwirken, der Bewegung einen Widerstand entgegensetzen. Foucault ist nun der Meinung, daß die Wärmeerzeugung hierbei eine Folge der Arbeit sei, welche ausgeführt werden muß, um den von den Inductionsströmen abhängigen Widerstand auszugleichen, daß sie also einem in Wärme umgewandelten Arbeitseffecte entspreche; denn, sagt er, die Inductionsströme selbst als erzeugende Ursache betrachtet, würden nur sehr mühsam eine Idee der entwickelten Wärme geben.

Der beschriebene Versuch ist mehrfach als eine neue physikalische Entdeckung betrachtet worden. Diefs wäre er jedoch, wie Poggendorff (1) bemerkt, nur dann, wenn dabei keine Wärme erregt würde. So aber hat man darin nur einen hübschen Collegienversuch zu erblicken, der veranschaulicht, was man in anderer Form schon seit 20 Jahren und länger wufste.

Die Theorien  
der electro-  
magnetischen  
und der  
Inductions-  
wirkungen.

Aus Versuchen von Biot und Savart über die Wechselwirkung zwischen einem electrischen Strome und einem Magneten leitete Laplace folgendes Gesetz ab: »Ein Magnetpol wirkt auf ein Stromelement mit einer Kraft, welche dem Producte aus der Stärke des Pols, der Intensität des Stromes und der zur Verbindungslinie senkrechten Componente des Elementes gerade, dem Quadrate der Entfernung des Elementes vom Pole umgekehrt proportional ist. Die Richtung dieser am Elemente angreifenden Kraft steht senkrecht zu der Ebene, welche Pol und Element

(1) Pogg. Ann. XCVI, 624.

annimmt. Andererseits kann man für die Wirkung des Stromelementes auf den Pol eine Kraft setzen, welche der oben erwähnten an absoluter Gröfse gleich ist, aber den Pol angreift und die gerade entgegengesetzte Richtung hat.“

Die Theorien  
der electro-  
magnetischen  
und der  
Inductions-  
wirkungen.

Nach Ampère's bekannter Theorie der Kreisströme soll ein Magnetpol durch einen Solenoidpol ersetzt werden können. Beer (1) bemerkt, daß dies zwar bezüglich der Wirkung auf das Stromelement, ausgehend von einem aus dem Endlichen in's Unendliche sich erstreckenden Solenoide, offenbar der Fall sei, da man diese in der That eben so finde, als wenn der im Endlichen gelegene Solenoidpol durch einen Magnetpol von bestimmter Stärke ersetzt sei. Nicht eben so leuchte die Ersetzbarkeit bezüglich der umgekehrten Wirkung des Elementes auf den Pol ein. Da bei der Wirkung eines Elementes auf ein Solenoid nur Kräfte zur Sprache kommen, welche in den Verbindungslinien des Elementes und der einzelnen Solenoidelemente wirken, so müsse die Kraft, welche vom Solenoid auf das Element und diejenige, welche vom Element auf das Solenoid ausgeübt werde, zwar auch noch an absoluter Gröfse gleich, aber nicht entgegen-, sondern gleichgerichtet sein, so daß beide sich Gleichgewicht hielten, wenn Element und Solenoid starr verbunden wären. Nach der Laplace'schen Theorie müßten Pol und Element, wenn starr verbunden und sonst frei, um einander rotiren, nach der Ampère'schen dagegen in Ruhe verharren. Beer hat nun durch eine mathematische Entwicklung gezeigt, daß diese Differenz, welche für das Stromelement zwischen beiden Theorien besteht, für den geschlossenen Leiter verschwindet, so daß die Erscheinungen der electromagnetischen Bewegungen eben so gut aus der einen wie aus der andern Theorie sich ableiten lassen.

Auch die Erscheinungen der Induction ergeben sich, wie Beer weiter bemerkt und in besonderer Anwendung

(1) Pogg. Ann. XCIV, 177.

Die Theorien  
der electromo-  
agnetischen  
und der  
Inductions-  
wirkungen.

auf die sogenannte unipolare Induction in linearen und körperlichen Leitern auch speciell nachweist, aus beiden Theorien in ganz gleicher Weise. Nur darin weichen diese nach Beer auseinander, wohin man in diesem Falle den eigentlichen Sitz der electromotorischen Kraft zu verlegen habe. In dieser Beziehung führen wir mit Rücksicht auf den interessanten experimentellen Wink, welchen der genannte Forscher giebt, dessen eigene Worte an: »Ist die Laplace'sche Ansicht über die Wechselwirkung eines Stromleiters und eines Magnetpoles mehr als ein formelles Hilfsmittel, muß man also mit Plücker (1) den Sitz der electromotorischen Kraft in dem rotirenden Magneten suchen, so muß letzterer, wenn keine äußere Ableitung dargeboten wird, während der Rotation an verschiedenen Stellen die beiden Electricitäten im Zustand der Spannung aufweisen. Hat der Magnet die Stabform, so muß die eine Electricität an den Enden, die andere in der Mitte zum Vorschein kommen. Nähert man dem Magneten die Enden eines festen Leiters, so darf letzterer nur die Electricitäten zeigen, welche der so eben erwähnte Zustand des Magneten durch Vertheilung hervorruft, und außerdem die Electricitäten, welche durch die der translatorischen Bewegung entsprechende electromotorische Kraft geschieden werden. Die Quantität der auf diesen beiden Wagen erzeugten Electricität muß gegen die des Magneten in den Hintergrund treten. — Wenn hingegen, wie Ampère will, der Magnetismus wirklich in dem Vorhandensein von Elementarströmen besteht, so muß mit Neumann (2) der Sitz der electromotorischen Kraft bei der unipolaren Induction in dem äußeren Leiter gesucht werden. Es darf daher ein um seine Axe rotirender Magnet keine Spannungselectricität zeigen, wohl aber müssen an den Enden eines Leiters,

(1) Pogg. Ann. LXXXVII, 352. — (2) Abhandlungen der Berliner Academie 1845; auch besonders unter dem Titel: Die mathematischen Gesetze der inducirten electrischen Ströme, Berlin 1846.

wenn solche verschiedenen Stellen des rotirenden Magneten genähert werden, z. B. das eine der Mitte, das andere einem Pole, die entgegengesetzten Electricitäten im Zustande der Spannung auftreten. Unsere Kenntnisse über das Wesen der Electricität und des Magnetismus würden ohne Zweifel wesentlich gefördert, wenn es gelänge, die hier berührten Spannungserscheinungen zu bestimmen.“

Die Theorien  
der electro-  
magnetischen  
und der  
Inductions-  
wirkungen.



# Unorganische Chemie.

---

Allgemeines.  
Verwandtschaft.

H. Reinsch (1) hat Beiträge zu einem neuen, auf die vollkommene, nicht atomistische Vereinigung der heterogenen Körper gegründeten Systeme der Chemie veröffentlicht. Bezüglich der von ihm entwickelten Ansichten müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen.

Als ein neues Gesetz von E. Robin (2), dessen Aufstellung zu einer Revolution in der Chemie führen müsse, wird folgender Satz mitgetheilt: Wenn mehrere Körper in einem zur Einleitung chemischer Action hinlänglich fein zertheilten Zustande zusammen sind, so entstehen alle diejenigen Producte, welche bei der Temperatur und unter den übrigen Umständen des Versuchs existiren können, und nur diejenigen entstehen nicht, welche, wenn bereits gebildet, unter diesen Umständen sich wieder zersetzen würden.

Ueber Beziehungen zwischen verschiedenen chemischen Verbindungen, namentlich über vermeintliche Aehnlichkeiten von Verbindungen, deren Formeln um  $x$  MeO oder  $x$  HO, oder um  $2H$  oder um  $2O$  differiren, hat T.S. Hunt (3) Ansichten veröffentlicht, bezüglich deren wir auf die Abhandlung selbst verweisen müssen.

(1) N. Jahrb. Pharm. IV, 76. — (2) Cosmos VII, 110. — (3) Compt. rend. XLI, 1167; Chem. Centr. 1856, 49; Chem. Gaz. 1856, 41.

Eine Mittheilung von L. J. und P. Thénard (1) über die Körper, deren Zersetzung unter dem Einfluß der katalytischen Kraft vor sich geht, enthält mehr ein Programm ihrer Untersuchungsmethode, als die Angabe bestimmter Resultate. Nach dem Bekanntwerden der letzteren kommen wir auf diese Untersuchungen zurück.

Als Beiträge zur Kenntniß einiger Contactwirkungen veröffentlichte Schönbein (2) folgende Betrachtungen und Versuche. Er nimmt bekanntlich zwei Arten Sauerstoff an, den ozonisirten oder wirksamen, und den gewöhnlichen, und er glaubt, daß der in einigen Verbindungen enthaltene Sauerstoff ganz oder theilweise ozonisirter sei, so z. B. die Hälfte des im Wasserstoffhyperoxyd enthaltenen Sauerstoffs und der im chlors. Kali mit Chlorkalium (welches Schönbein als sauerstoffhaltiges salzs. Kali betrachtet) verbundene Sauerstoff. Er vergleicht nun die s. g. katalytischen Zersetzungen, welche Wasserstoffhyperoxyd und chlors. Kali erleiden, mit der Umwandlung des freien ozonisirten Sauerstoffs in gewöhnlichen unter denselben Umständen. Silberoxyd, Mangan- oder Bleihyperoxyd, welche in Berührung mit Wasserstoffhyperoxyd nach Schönbein's Ansicht zunächst den ozonisirten Sauerstoff des letztern in gewöhnlichen umwandeln und so sein Freiwerden verursachen, wandeln auch bei dem Schütteln mit ozonisirtem Sauerstoff denselben, ohne weitere Verbindung mit ihm einzugehen, in gewöhnlichen um; Kohle übt auf Wasserstoffhyperoxyd und auf ozonisirten freien Sauerstoff dieselbe Wirkung aus, nämlich Bildung von Kohlensäure. Als auf ähnlicher Contactwirkung, wie die jener Oxyde, und Umwandlung des ozonisirten Sauerstoffs in gewöhnlichen beruhend betrachtet Schönbein, daß Braunstein u. a. beim Erhitzen mit chlors. Kali die Sauerstoffentwicklung aus dem letzteren begünstigen. Er fand, daß alle diejenigen Oxyde und Hyper-

s. g. katalytische Zersetzungen.

(1) *Compt. rend.* XLI, 341; *Instit.* 1855, 307; *J. pr. Chem.* LXVII, 224. — (2) *J. pr. Chem.* LXV, 96; im *Auss. Arch. ph. nat.* XXIX, 355.

S. g. kataly-  
tische Zer-  
setzungen.

oxyde eine solche Wirkung auf das erhitzte chlors. Kali ausüben, welche auch auf Wasserstoffhyperoxyd zersetzend einwirken, und fügt dem bisher Bekannten namentlich noch die Wahrnehmung hinzu, daß schon die Beimischung von  $\frac{1}{1000}$  Eisenoxyd (namentlich durch Fällung dargestelltem fein zertheiltem) zu dem chlors. Kali bereits bei dem Schmelzpunct des letztern ein merklich starke Gasentwicklung bedingt, die Beimischung von  $\frac{1}{200}$  aber eine stürmische Gasentwicklung und Erglühen der ganzen Masse bewirkt. Auch er beobachtete, daß das bei solcher rascher Zersetzung sich entwickelnde Sauerstoffgas chlorhaltig ist (1). Während gewöhnliche Kohle auf geschmolzenes chlors. Kali mit einer bis zur Explosion sich steigern den Heftigkeit einwirkt, kann Graphit dem schmelzenden Salze zugesetzt werden, ohne daß er eine Explosion verursacht, und er begünstigt dann in erheblichem Grade (bei einer über den Schmelzpunct des chlors. Kali's gesteigerten Temperatur unter Erglühen der Masse) das Freiwerden von Sauerstoff, welchem indessen in diesem Falle eine merkliche Menge Kohlensäure beigemischt ist.

Auflösung.

T. S. Hunt (2) hat seine Gedanken über Auflösungen und den chemischen Proceß im Allgemeinen mitgetheilt. Bezüglich der Auflösungen (3) schließt er sich der Ansicht derjenigen an, welche auch diese als wahre chemische Verbindungen betrachten und den letztern Begriff nicht auf die Verbindungen nach bestimmten Gewichtsverhältnissen

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 221. — (2) Sill. Am. J. [2] XIX, 100; Chem. Gaz. 1855, 92. — (3) Es mag hier — mit Erinnerung an einige neuere Angaben, daß bei ruhigem Stehen von Lösungen sich der spec. schwerere Bestandtheil in größerer Menge in dem unteren Theil der Flüssigkeit ansammle (vgl. Jahresber. f. 1853, 310 u. 386; über ältere Angaben vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., I, 107) — noch angeführt werden, daß Hunt sich auf eine Mittheilung L. D. Gale's bezieht, es werde wässriger Weingeist in der Ruhe in den oberen Schichten reicher an Alkohol, und es sei ein hierauf gegründetes Verfahren zur Rectification des Weingeists der Gegenstand eines in den vereinigten Staaten genommenen Patents geworden.

beschränken. Hinsichtlich des Wesens der chemischen Verbindung huldigt er der dynamischen Ansicht.

Ob bei der Mischung zweier Salze mit verschiedenen Säuren und Basen in wässriger Lösung, auch wenn keine Ausscheidung eintritt, stets eine Zersetzung eintrete (wie es Berthollet behauptet hatte), und ob, falls eine Zersetzung eintritt, diese nur eine partielle und durch das Gesetz der chemischen Massen (nach Berthollet) geregelte oder sofort eine vollständige (nach Bergman) sei, ist in der letzteren Zeit wiederholt der Gegenstand von Betrachtungen und Versuchen gewesen (1). Auch im Jahre 1855 sind mehrere auf diesen Gegenstand gerichtete Mittheilungen bekannt geworden.

Wechsel-  
seitige Zer-  
setzung von  
Salzen in  
Lösungen.

J. H. Gladstone (2) hat seine Versuche in dieser Beziehung, die er schon früher (3) begonnen, fortgesetzt. Auf die Quantitäten der Zersetzungsproducte, welche sich bei der Mischung verschiedener Salze bilden, suchte er, wie früher, namentlich aus der Färbung der Flüssigkeit zu schließen. Die Wahl der Salze, welche sich unter Bildung färbender Producte zersetzen, war eine nur beschränkte, und seine meisten Versuche wurden mit Eisenoxydsalzen angestellt und namentlich die Zersetzung dieser Salze mit Schwefelcyanmetallen untersucht. Den schon früher mitgetheilten Resultaten fügen wir hier noch hinzu, dafs nach Gladstone unter den verschiedenen Eisenoxydsalzen das salpeters. bei Mischung mit Schwefelcyankalium die intensivste Färbung giebt; dafs bei Mischung von 1 Aeq. salpeters. Eisenoxyd mit 3 Aeq. Schwefelcyankalium sich nur 0,194 Aeq. Schwefelcyaneisen bilde, und dafs selbst bei Einwirkung von 375 Aeq. Schwefelcyankalium auf 1 Aeq.

(1) Vgl. Hierhergehöriges in Jahresber. f. 1852, 296; f. 1853, 308; f. 1854, 281 ff. — (2) London R. Soc. Proc. VII, 298; Chem. Gaz. 1855, 154; Phil. Mag. [4] IX, 535; J. pr. Chem. LXVII, 1; Instit. 1855, 326; ausführlich Phil. Trans. f. 1855, 179; Chem. Soc. Qu. J. IX, 54. — (3) Jahresber. f. 1854, 283.



Wechsel-  
seitige Zer-  
setzung von  
Salzen in  
Lösungen.

salpeters. Eisenoxyd noch ein Theil des letzteren unzersetzt bleibe. Aus seinen Versuchen mit verschiedenen Salzen und unter abgeänderten Umständen zieht Gladstone folgende Schlusfolgerungen: Wenn zwei oder mehr binäre Verbindungen unter solchen Umständen gemischt werden, daß keins der resultirenden Producte der chemischen Einwirkung entzogen wird, so verbindet sich jeder electropositive Bestandtheil mit jedem electronegativeren in gewissen constanten Verhältnissen. Diese Verhältnisse sind unabhängig davon, wie die Bestandtheile vor der Einwirkung mit einander vereinigt waren; sie sind nicht allein abhängig von der Größe der Verwandschaft der einzelnen Bestandtheile unter einander, sondern auch davon, in welcher Menge sich jeder der Bestandtheile in der Flüssigkeit vorfindet. Jede Abänderung in der Menge irgend einer der zusammengebrachten binären Verbindungen bedingt eine Abänderung in den Mengen der sich bildenden Zersetzungsproducte, und zwar findet letztere Abänderung stetig statt; eine plötzliche Abänderung tritt nur dann ein, wenn ein Körper zugegen ist, welcher mit einem andern nach mehreren Verhältnissen Verbindung eingehen kann. Das Gleichgewicht der Affinitäten stellt sich meistens in unmerklich kurzer Zeit ein; in einigen seltenen Fällen kann es indeß Stunden dauern, bis es sich hergestellt hat. Der Vorgang wird ein ganz anderer, wenn eine Ausscheidung durch Niederschlag, Krystallisation, Verflüchtigung und vielleicht noch andere Ursachen eintritt, da alsdann das Mengenverhältniß der auf einander einwirkenden Substanzen ein anderes und damit das zuerst bestandene Gleichgewicht aufgehoben wird. Alle Versuche, die relativen Affinitätsgrößen durch Zersetzungen, wobei sich Niederschläge bilden, zu bestimmen, beruhen hiernach auf einem unrichtigen Princip; alle Verfahren, quantitative Bestimmungen auf die Färbung von Flüssigkeiten zu basiren, in welchen auch farblose Salze vorhanden sind, seien fehlerhaft; und der Satz, daß stets die stärkste Säure sich mit der stärksten

Base verbinde, und die daraus gezogenen Schlussfolgerungen seien unrichtig.

Wechsel-  
seitige Zer-  
setzung von  
Salzen in  
Lösungen.

Als Beiträge zur Beantwortung der Frage über die wechselseitige Zersetzung der Salze in Lösungen sind noch folgende Mittheilungen gemacht worden; die darin angeführten Thatsachen entscheiden indessen in der Hauptsache — ob, wenn in der Mischung von zwei Salzlösungen Alles gelöst bleibt, stets eine dem Gesetz der chemischen Massen entsprechende partielle Zersetzung der Salze eintrete — Nichts.

Reynoso (1) macht aufmerksam auf die Reduction von Kupferoxydul aus Kupferoxydsalzen durch Traubenzucker, wenn zugleich essigs. Salze zugegen sind. — Schwefels. Kupferoxyd wird erst nach längerem Kochen der Lösung mit Traubenzucker unter Ausscheidung von metallischem Kupfer zersetzt; ist aber der Lösung eins der essigs. Salze von Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Zinkoxyd, Kobaltoxydul, Nickeloxydul oder Manganooxydul beigemischt, so scheidet sich bei dem Kochen mit Traubenzucker sofort Kupferoxydul aus, zum Beweis, daß essigs. Kupferoxyd in der Mischung der Salzlösungen gebildet wurde, das durch Traubenzucker leicht zersetzt wird. — Aus salpeters. Kupferoxyd scheidet sich bei dem Kochen der Lösung mit Traubenzucker Kupferoxydul sofort ab, wenn ein essigs. Salz zugegen ist, während bei Abwesenheit des letzteren erst nach längerem Kochen eine solche Ausscheidung eintritt. — Aus einer Mischung von essigs. Natron mit schwefels. oder salpeters. Kupferoxyd krystallisirt bald essigs. Kupferoxyd. — Aus der Mischung concentrirter Lösungen von Kupferchlorid und überschüssigem essigs. Natron krystallisirt bald essigs. Kupferoxyd. Aber in der bis zum Sieden erhitzten Flüssigkeit sei Kupferchlorid neben essigs. Natron enthalten. Bei dem Kochen einer Mischung

(1) Compt. rend. XLI, 278; Instit. 1855, 277; J. pr. Chem. LXVI, 465; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 719.

Wechsel-  
seitige Zer-  
setzung von  
Salzen in  
Lösungen.

sehr concentrirter Lösungen von Kupferchlorid und überschüssigem essigs. Natron mit Traubenzucker bildet sich Kupferchlorür, welches sich als solches abscheidet, wenn der Ueberschufs des essigs. Salzes nicht sehr bedeutend ist; bei einem grossen Ueberschufs des essigs. Natrons wird das Kupferchlorür in dem Masse, als es sich bildet, zersetzt, und es scheidet sich Kupferoxydul aus. Wird essigs. Natron mit überschüssigem Kupferchlorid gemischt, so bildet sich, namentlich bei dem Kochen, ein Niederschlag, welcher die Einwirkung des Traubenzuckers auf die Mischung verhindert; derselbe Niederschlag entsteht bei der Mischung des Kupferchlorids mit einem der essigs. Salze von Kali, Magnesia, Manganoxydul, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, Strontian, Kobaltoxydul oder Nickeloxydul, oder bei dem Kochen von essigs. Kupferoxyd mit überschüssigem Kupferchlorid, oder bei der Mischung von Chlornatrium mit essigs. Kupferoxyd. — Bei noch so langem Kochen des essigs. Kupferoxyds mit einem selbst sehr grossen Ueberschufs an Traubenzucker wird das Kupfer nicht vollständig ausgefällt, wohl aber bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von essigs. Natron oder Kali. — Aus einer Mischung von essigs. Kupferoxyd mit schwefels. oder salpeters. Eisenoxyd wird durch Traubenzucker kein Kupferoxydul ausgeschieden; hiernach und nach der Färbung der Flüssigkeit, welche gleich nach der Mischung die des essigs. Eisenoxyds ist, nimmt Reynoso gegenseitige Zersetzung des essigs. Kupferoxyds mit den Eisenoxydsalzen an.

C. Tissier (1) nimmt von dieser Mittheilung Anlafs, folgende Beobachtungen zu veröffentlichen. Aluminium wird durch eine Lösung von schwefels. oder salpeters. Kupferoxyd nicht verändert, aber durch eine Lösung von Kupferchlorid unter Abscheidung von Kupfer gelöst; letzteres tritt auch in einer mit etwas Chlornatrium versetzten

(1) Compt. rend. XLI, 862; Instit. 1856, 317.

Lösung von schwefels. oder salpeters. Kupferoxyd ein, Wechsel-  
seitige Zer-  
setzung von  
Salzen in  
Lösungen. zum Beweis, daß sich in dieser Kupferchlorid bildete. Weder Alaun, noch Chlornatrium wirkt für sich in wässriger Lösung auf Aluminium ein, aber eine Mischung beider Flüssigkeiten löst das Metall unter Wasserstoffentwicklung, zum Beweis, daß in der Mischung Chloraluminium enthalten ist. Aus diesen und ähnlichen Versuchen, wo andere Chlor-Alkalimetalle oder entsprechende Jod- oder Bromverbindungen an der Stelle des Chlornatriums, und Sauerstoffsalze des Bleis, Silbers oder Quecksilbers an der Stelle der Kupfersalze angewendet wurden, geht eine Zersetzung der angewendeten Salze in der Lösung allerdings hervor, aber nicht, ob diese Zersetzung eine vollständige ist, oder ob sich (wenn beide ursprüngliche Salze in äquivalenten Gewichtsmengen gemischt wurden) immer vier Salze bilden, welches letztere Tissier als bewiesen betrachtet.

H. Rose hat eine Reihe von Untersuchungen über die Zersetzung  
unlöslicher  
Salze durch  
die Lösungen  
löslicher. Zersetzung unlöslicher Salze vermittelt der Lösungen unlöslicher Salze veröffentlicht.

Bezüglich der Zersetzung des schwefels. Baryts durch die kohlens. Alkalien fand er (1), daß bei gewöhnlicher Temperatur der schwefels. Baryt durch die Lösungen von kohlens. Kali oder Natron fast gar nicht (nur bei langem Zusammenstehen, besonders während des Sommers, in sehr geringem Grade) zersetzt wird, und daß die Lösungen zweifach-kohlens. Alkalien sich ebenso verhalten. Bei dem Kochen kann allerdings eine vollständige Zerlegung des schwefels. Baryts bewirkt werden, doch nur, wenn man auf 1 Aeq. schwefels. Baryt mindestens 15 Aeq. kohlens. Alkali einwirken läßt. Werden gleiche Äquivalente von schwefels. Baryt und kohlens. Alkali in wässriger Lösung

(1) Pogg. Ann. XCIV, 481; XCV, 96; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1855, 98; Pharm. Centr. 1855, 222; J. pr. Chem. LXIV, 381; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 581; Instit. 1855, 286.

Zersetzung  
unlöslicher  
Salze durch  
die Lösungen  
löslicher.

gekocht, so wird bei Anwendung von kohlens. Kali nur  $\frac{1}{2}$ , bei Anwendung von kohlens. Natron nur  $\frac{1}{4}$  des schwefels. Baryts zersetzt. Vollständigere Zersetzung wird durch das sich bildende schwefels. Alkali erschwert und gehindert; schwefels. Baryt wird durch Kochen mit einer Lösung von kohlens. Alkali, Abgießen der Flüssigkeit, Kochen mit einer frischen Menge Lösung u. s. f. vollständig zersetzt; schwefels. Baryt bleibt bei dem Kochen mit einer Lösung, welche gleiche Gewichte von kohlens. und schwefels. Alkali enthält, unverändert. Kohlens. Baryt wird durch eine Lösung von schwefels. Alkali schon bei gewöhnlicher Temperatur zu schwefels. Baryt. Wird schwefels. Baryt mit kohlens. Alkali geschmolzen und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so genügen für die vollständige Zersetzung von 1 Aeq. schwefels. Baryt 6 bis 7 Aeq. kohlens. Kali und 8 bis 9 Aeq. kohlens. Natron. Durch eine Lösung von kohlens. Ammoniak wird der schwefels. Baryt weder bei gewöhnlicher, noch bei erhöhter Temperatur zersetzt; kohlens. Baryt wird durch eine Lösung von schwefels. Ammoniak nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sehr leicht aber bei dem Kochen zu schwefels. Baryt. Durch Kochen mit Kalilösung wird der schwefels. Baryt, wenn die Kohlensäure der Luft abgeschlossen ist, nicht verändert; bei dem Schmelzen von schwefels. Baryt mit Kalihydrat tritt Zersetzung des ersteren Salzes ein, aber unter Bildung von kohlens. Baryt, da sich alsdann der Zutritt der Luft nicht vermeiden läßt. Salzsäure und Salpetersäure lösen vom krystallisirten oder vom gefällten schwefels. Baryt bei längerem Zusammenstehen bei gewöhnlicher Temperatur nur Spuren; bei dem Kochen löst sich etwas mehr, und die Flüssigkeit giebt dann sowohl mit verdünnter Chlorbaryumlösung, als auch mit verdünnter Schwefelsäure Trübung. Schwefels. Strontian löst sich bei dem Zusammenstehen mit Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur hinreichend, daß das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure und auch mit einer Lösung von Chlorstrontium einen geringen

Niederschlag giebt. Schwefels. Kalk giebt mit Salzsäure kalt behandelt eine Flüssigkeit, in welcher verdünnte Schwefelsäure nach einiger Zeit einen Niederschlag, Chlorcalcium aber keine Trübung hervorbringt; dieselben Erscheinungen zeigen sich bei der durch Kochen erhaltenen Flüssigkeit.

Zersetzung  
unlöslicher  
Salze durch  
die Lösungen  
löslicher.

Das Verhalten des schwefels. Strontians und des schwefels. Kalks gegen kohlens. Alkalien (1) ist ein anderes, als das des schwefels. Baryts. Die beiden ersteren Salze werden schon bei gewöhnlicher Temperatur durch die Lösungen der einfach- und der zweifach- kohlens. Alkalien vollständig zersetzt, und diese Zersetzung findet auch statt, wenn man zu den Lösungen bedeutende Mengen von schwefels. Alkali hinzufügt. Durch Kochen wird die Zersetzung beschleunigt. Der schwefels. Strontian erfordert eine längere Zeit zur vollständigen Zersetzung durch die kohlens. Alkalien, als der schwefels. Kalk. Auch die Lösung des kohlens. Ammoniaks bewirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine vollständige Zersetzung des schwefels. Strontians und des schwefels. Kalks. Ueber Anwendungen dieser Resultate für die analytische Chemie vgl. den Bericht über letztere. — Durch die Lösungen der schwefels. Alkalien erfolgte keine Zersetzung des kohlens. Strontians und des kohlens. Kalks, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei dem Kochen. Auch die Lösung des schwefels. Ammoniaks verändert nicht die beiden genannten kohlens. Erden bei gewöhnlicher Temperatur, aber bei dem Erhitzen geht die Zersetzung mit Leichtigkeit vor sich.

In einer anderen Abhandlung (2) theilt Rose noch folgende Resultate mit :

Schwefels. Bleioxyd wird bei Einwirkung der Lösungen

(1) Pogg. Ann. XCV, 284; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1855, 271; J. pr. Chem. LXV, 316; Pharm. Centr. 1855, 504; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 72. — (2) Pogg. Ann. XCV, 426; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1855, 388; Pharm. Centr. 1855, 588; J. pr. Chem. LXVI, 166; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 76; Instit. 1855, 482.

Zersetzung  
unlöslicher  
Salze durch  
die Lösungen  
löslicher.

von einfach- und von zweifach-kohlens. Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zu kohlens. Bleioxyd; die Lösungen der einfach-kohlens. Alkalien, nicht die der zweifach-kohlens., lösen dabei etwas Bleioxyd auf. Kohlens. Bleioxyd wird weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei dem Kochen durch Lösungen schwefels. Alkalien zu schwefels. Bleioxyd.

Chroms. Baryt wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch einfach-kohlens. Alkalien zersetzt; wird die gelbe Flüssigkeit abgegossen und durch frische Lösung von kohlens. Alkali ersetzt, und dieses mehrmals wiederholt, so kann eine vollständige Umwandlung des chroms. Baryts zu kohlens. Baryt erlangt werden. Weit leichter und sehr schnell gelingt dieses bei dem Kochen mit einer Lösung von überschüssigem kohlens. Alkali. Bei dem Kochen äquivalenter Mengen von chroms. Baryt und kohlens. Natron mit Wasser wird  $\frac{1}{2}$  des ersteren zersetzt; nach dem Zusammenschmelzen äquivalenter Gewichtsmengen von chroms. Baryt und kohlens. Natron und Behandeln der Masse mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur war nur  $\frac{1}{4}$  des ersteren Salzes zersetzt. Die Zersetzung des chroms. Baryts durch Lösungen kohlens. Alkalien wird, selbst bei dem Kochen, vollständig verhindert, wenn den letzteren eine hinreichende Menge von einfach-chroms. Alkali zugesetzt ist. Kohlens. Baryt wird vollständig zu chroms. Baryt umgewandelt, wenn ersterer mit einer hinreichenden Menge einer Lösung von einfach-chroms. Alkali behandelt wird.

Selens. Baryt wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch eine Lösung von kohlens. Alkali leicht und vollständig zersetzt. Der selens. Baryt ist indessen auch in Wasser etwas löslich, und noch mehr in verdünnten Säuren.

Auch oxals. Kalk wird durch Lösungen kohlens. Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt; doch tritt vollständige Zersetzung nur dann ein, wenn die Flüssigkeit vom Ungelösten oft abgegossen und durch eine frische Lösung von kohlens. Alkali ersetzt wird. Die Zersetzung

erfolgt rasch bei dem Kochen des oxals. Kalks mit einer Lösung von kohlen. Alkali; sie wird aber, für gewöhnliche und für höhere Temperatur, vollständig verhindert, wenn der Lösung von kohlen. Kali eine hinreichende Menge von neutralem oxals. Kali zugesetzt ist. Bei Einwirkung äquivalenter Mengen von oxals. Kalk und kohlen. Kali in Wasser von gewöhnlicher Temperatur werden von dem ersteren Salze  $\frac{1}{2}$ , bei dem Kochen aber  $\frac{1}{3}$  zu kohlen. Kalk. Kohlen. Kalk wird durch Einwirkung einer Lösung von neutralem oxals. Kali bei gewöhnlicher Temperatur theilweise zu oxals. Kalk; rascher tritt diese Umwandlung bei dem Kochen ein; doch scheint es, selbst bei öfterem Abgießen der Flüssigkeit und Ersetzen derselben durch frische Lösung von oxals. Kali, nicht möglich zu sein, den kohlen. Kalk vollständig in oxals. umzuwandeln.

Zersetzung  
unlöslicher  
Salze durch  
die Lösungen  
löslicher.

Oxals. Bleioxyd wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch eine Lösung von kohlen. Alkali vollständig zu kohlen. Bleioxyd umgewandelt, von welchem sich indessen eine geringe Menge in der alkalischen Flüssigkeit löst.

Rose knüpft an diese Resultate noch einige allgemeinere Betrachtungen, namentlich in Beziehung darauf, wie die Zersetzung eines unlöslichen Salzes durch ein lösliches dadurch erschwert werden kann, daß das neu gebildete lösliche Salz das neu erzeugte unlösliche wiederum zu zersetzen im Stande ist, und wie das öftere Abgießen der Lösung des neu entstandenen Salzes und Ersetzung derselben durch eine frische Lösung des zersetzenden Salzes wirkt. Aber auch bei Anwendung des letzteren Verfahrens lassen sich mehrere unlösliche Salze, namentlich phosphors. Salze, durch kohlen. Alkalien nicht vollständig zersetzen. — Er bespricht ferner den Einfluß einer, wenn auch nur sehr geringen Löslichkeit, und daß Salze, die nur etwas löslich sind, durch eine äquivalente Menge des kohlen. Alkalis fast, wenn auch nicht ganz vollständig zersetzt werden, und daß ein nur kleiner Ueberschuß des kohlen. Alkalis hier schon die vollständige Zersetzung bedingt.



Gas-  
absorption.

Bunsen (1) hat mittelst eines von ihm construirten Absorptiometers für eine grössere Anzahl von Gasen die Volumina gemessen, welche von Wasser bei verschiedenen Temperaturen absorbirt werden, sei es, daß diese Gase einzeln oder mit einander gemischt der Absorptionsflüssigkeit dargeboten werden. Das Instrument bestand aus einer calibrirten Röhre, in welche man zuerst die Gase, und hierauf das Wasser über Quecksilber eintreten lassen konnte, ferner aus einem umgebenden weiteren Rohr, so daß zur Herstellung einer constanten Temperatur die Absorptionsröhre mit einem Wassermantel umschlossen werden konnte, in welchen ein Thermometer tauchte und durch welchen die Beobachtung der Volumina und der Druckhöhen bewerkstelligt werden konnte. Die letzteren konnten überdies mittelst einer am Fufse des weiteren Rohres angebrachten Abflußröhre und einer von dieser senkrecht aufwärts gehenden Füllröhre regulirt werden. Bezüglich des Details des Apparates verweisen wir auf die Abhandlung selbst, da jenes nur mittelst der beigegebenen Abbildung verständlich wird.

Die auf  $0^{\circ}$  und  $0^{\text{m}},760$  Quecksilberdruck reducirten Gasvolumina, welche von der Volumeneinheit einer Flüssigkeit unter dem Quecksilberdruck  $0^{\text{m}},760$  absorbirt werden, nennt Bunsen *Absorptionscoëfficienten*. Die Formel, welche der genannte Forscher zur Berechnung dieser Coëfficienten anwendet, gründet sich auf das bekannte, von Henry aufgestellte Gesetz der Gasabsorption, wonach die absorbirten Gasmengen unter sonst gleichen Umständen dem Drucke einfach proportional sind, also bei gegebener Temperatur und Flüssigkeitsmenge die absorbirten Volumina unter allen Pressungen gleich bleiben. Daß bei Anwendung verschiedener Druckkräfte bei demselben Gase auf diese Weise

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 1; Phil. Mag. [4] IX, 116 u. 181; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 145; Ann. ch. phys. [3] XLIII, 496; Arch. ph. nat. XXVIII, 235.

übereinstimmende Coëfficienten erhalten wurden, ist als eine werthvolle Bestätigung des Henry'schen Gesetzes anzusehen. Bezeichnen  $V$  und  $V'$  die auf  $0^\circ$  reducirten Volumina eines Gases vor und nach der Absorption,  $P$  und  $P'$  die entsprechenden Druckkräfte, so ist die bei dem Drucke  $P'$  absorbirte Gasmenge  $= \frac{VP}{0,760} - \frac{V'P'}{0,760}$ . Um diese auf den Normaldruck  $0^m,760$  zu reduciren, hat man mit  $\frac{0,760}{P'}$  zu multipliciren, und war das absorbirende Flüssigkeitsvolumen  $= h$ , so ist die von der Flüssigkeitseinheit absorbirte Menge oder der Absorptionscoëfficient:

$$a = \frac{1}{h} \left\{ \frac{VP}{P'} - V' \right\}$$

Wir lassen hier die Absorptionscoëfficienten einiger Gase für Wasser und Alkohol für Temperaturintervalle von 5 zu 5 Graden folgen, indem wir Bemerkungen über die einzelnen Gase, soweit diese erforderlich sind, sowie die Interpolationsformeln, nach welchen die Absorptionscoëfficienten von Grad zu Grad berechnet wurden, nachstellen. Die Bestimmungen der Coëfficienten wurden für Stickstoffgas, Wasserstoffgas, Aethylgas, Kohlenoxydgas, Grubengas, Methylgas, ölbildendes Gas, Kohlensäure, Sauerstoffgas, atmosphärische Luft in Wasser unter Bunsen's Leitung zum größeren Theil von dem nun verstorbenen Pauli, für schweflige Säure, Chlor und Schwefelwasserstoff in Wasser von Schönfeld (1), für Wasserstoffgas, Grubengas, ölbildendes Gas, Sauerstoffgas, Kohlenoxydgas, Kohlensäure, Stickstoffgas, Stickstoffoxydulgas, Stickstoffoxydgas, Schwefelwasserstoffgas und schweflige Säure in Alkohol, sowie für Stickstoffoxydgas in Wasser von Carius (2) ausgeführt.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCV, 1. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 129; im Auss. Pharm. Centr. 1855, 433.

Gas.  
absorption.

1) Stickstoffgas			2) Wasserstoffgas		
t	Wasser	Alkohol	t	Wasser	Alkohol
0°	0,02085	0,12684	0°	0,0193	0,06925
5	0,01794	0,12476	5		0,06853
10	0,01607	0,12276	10		0,06786
15	0,01478	0,12142	15		0,06725
20	0,01403	0,12038	20		0,06668
25	—	0,11964	25		0,06616

3) Sauerstoffgas			4) Atmosphärische Luft	
t	Wasser	Alkohol	t	Wasser
0°	0,04114	0,28397	0°	0,02471
5	0,03628		5	0,02179
10	0,03250		10	0,01953
15	0,02989		15	0,01795
20	0,02838		20	0,01704

5) Kohlenoxydgas			6) Kohlensäure		
t	Wasser	Alkohol	t	Wasser	Alkohol
0°	0,082874	0,20443	0°	1,7967	4,3295
5	0,029208		5	1,4497	3,8908
10	0,026353		10	1,1847	3,5140
15	0,024824		15	1,0020	3,1993
20	0,023116		20	0,9014	2,9465
			25	—	2,7558

7) Grubengas			8) Oelbildendes Gas		
t	Wasser	Alkohol	t	Wasser	Alkohol
0°	0,05449	0,52259	0°	0,2568	3,5950
5	0,04885	0,50861	5	0,2153	3,3234
10	0,04372	0,49535	10	0,1837	3,0859
15	0,03909	0,48280	15	0,1615	2,8825
20	0,03499	0,47096	20	0,1488	2,7131
25	—	0,45982	25	—	2,5778

9) Stickoxydulgas			10) Stickoxydgas		11) Chlorgas	
t	Wasser	Alkohol	t	Alkohol	t	Wasser
0°	1,3052	4,1780	0°	0,31606	10°	2,5852
5	1,0954	3,8442	5	0,29985	15	2,3681
10	0,9196	3,5408	10	0,28609	20	2,1565
15	0,7778	3,2678	15	0,27478	25	1,9504
20	0,6700	3,0253	20	0,26592	30	1,7499
25	0,5962	2,8133	25	0,25951	35	1,5550
					40	1,3655

12) Schweflige Säure							Gas- absorption.
t	Wasser mit Gas	Wasser	t	Alkohol mit Gas		Alkohol	
				Volumen	Dichte		
0°	68,861	79,789	0°	216,40	1,1194	327,80	
5	59,816	67,485	5	175,76	1,0558	251,24	
10	51,388	56,647	10	142,22	1,0042	190,09	
15	48,564	47,276	15	115,78	0,9658	144,13	
20	36,206	39,874	20	96,44	0,9404	118,56	
25	30,766	32,786	25	84,20	0,9277	98,88	
30	25,819	27,161	—	—	—	—	
35	21,284	22,489	—	—	—	—	
40	17,018	18,766	—	—	—	—	

Für die schweflige Säure wurde bestimmt, sowohl wie viel Gas in 1 Vol. mit Gas gesättigter Flüssigkeit absorbiert ist, als auch, wie viel Gas durch 1 Vol. reiner Flüssigkeit absorbiert wird.

13) Schwefelwasserstoff			14) Aethylgas		15) Methylgas	
t	Wasser	Alkohol	t	Wasser	t	Wasser
0°	4,8706	17,891	0°	0,03147	0°	0,0871
5	3,9652	14,776	5	0,02689	5	0,0720
10	3,5858	11,992	10	0,02355	10	0,0599
15	3,2826	9,589	15	0,02147	15	0,0508
20	2,9053	7,415	20	0,02065	20	0,0447
25	2,6041	5,623	—	—	—	—
30	2,3290	—	—	—	—	—
35	2,0799	—	—	—	—	—
40	1,8569	—	—	—	—	—

Nur bei der Absorption von Wasserstoffgas in Wasser, sowie bei der von Sauerstoffgas und Kohlenoxydgas in Alkohol, erschien der Absorptionscoefficient von der Temperatur unabhängig; in allen übrigen Fällen nahm er mit steigender Temperatur ab, jedoch nicht in einfachem Verhältniß der Temperaturzunahmen, daher dreigliedrige Interpolationsformeln von der Form :

$$c = A + Bt + Ct^2$$

angewendet werden mußten, um die Beobachtungen mit hinlänglicher Annäherung wiederzugeben. Es folgen hier die Werthe der Coefficienten A, B und C für die obigen Gase und gültig innerhalb der beistehenden Temperaturintervalle :

Gas-  
absorption.

Gase	Temperaturgrenzen	In Wasser		
		A	B	C
Stickstoffgas	0°-20°	+ 0,020846	-0,00058887	+0,000011156
Wasserstoffgas	0 -25	+ 0,0193	—	—
Sauerstoffgas	0 -20	+ 0,41150	-0,00108986	+0,000022563
Atmosph. Luft	0 -20	+ 0,247064	-0,000654358	+0,0000135469
Kohlenoxydgas	0 -20	+ 0,032874	-0,00081632	+0,000016421
Kohlensäure	0 -20	+ 1,7967	-0,07761	+0,0016424
Grubengas	0 -20	+ 0,05449	-0,0011807	+0,000010278
Öelbildendes G.	0 -20	+ 0,25629	-0,00913631	+0,000188108
Stickoxydulgas	0 -25	+ 1,30521	-0,0453620	+0,00068430
Chlorgas	10 -40	+ 3,0361	-0,046196	+0,0001107
Schweflige Säure	0 -20	+ 79,789	-2,6077	+0,029349
	20 -40	+ 75,182	-2,1716	+0,01903
Schwefelwasserstoffgas	0 -40	+ 4,3706	-0,088687	+0,0005213
Aethylgas	0 -20	+ 0,031474	-0,0010449	+0,000025066
Methylgas	0 -20	+ 0,0871	-0,0033242	+0,0000603

Gase	Temperaturgrenzen	In Alkohol		
		A	B	C
Stickstoffgas	0°-25°	+ 0,126338	- 0,0004180	+0,0000060
Wasserstoffgas	0 -25	+ 0,06925	- 0,0001487	+0,0000010
Sauerstoffgas	0 -25	+ 0,28397	—	—
Kohlenoxydgas	0 -25	+ 0,20443	—	—
Kohlensäure	0 -25	+ 4,32955	- 0,093950	+0,0012400
Grubengas	0 -25	+ 0,522586	- 0,0028655	+0,0000142
Öelbildendes Gas	0 -25	+ 3,594984	- 0,0577162	+0,0006812
Stickoxydulgas	0 -25	+ 4,17805	- 0,0698160	+0,0006090
Stickoxydgas	0 -25	+ 0,31606	- 0,0034870	+0,0000490
Schwefl. Gas	0 -25	+ 827,798	- 16,84370	+0,806600
Schwefelwasserstoffgas	0 -25	+ 17,891	- 0,655980	+0,0066100

Die Absorptionsversuche mit reinem Sauerstoffgas über Wasser gelangen nicht, weil sich die im Quecksilber aufgelösten Metalle oxydirten und das Absorptionswasser sich beim Schütteln trübte. Bunsen bestimmte daher den Absorptionscoefficient des Sauerstoffgases indirect durch Einleiten von atmosphärischer Luft, welche von Kohlensäure und Ammoniak völlig befreit war, in ausgekochtes Wasser. Sind  $\alpha$  und  $\beta$  die Absorptionscoefficienten des Sauerstoffgases und Stickstoffgases, O und N die in der Luft enthaltenen Antheile beider Gase, V das unter dem Druck P

absorbirte Volum der Luft, so sind die unter demselben Gas-  
absorption. Druck absorbirten Mengen der einzelnen Gase :

$$V_o = \frac{\alpha P \cdot O \cdot V}{0,760 (N + O)} \quad V_n = \frac{\beta P N V}{0,760 (N + O)}$$

also durch Division  $\alpha = \beta \cdot \frac{N \cdot V_o}{O \cdot V_n}$ . Das Verhältnifs

$\frac{N}{O} = \frac{0,7904}{0,2096}$  ist bekannt, ebenso der Absorptionscoëfficient des Stickstoffgases; die Bestimmung von  $\alpha$  ist also nur noch abhängig von der Messung des Verhältnisses  $\frac{V_o}{V_n}$ , in welchem die beiden Gase von Wasser aufgenommen wurden. Dieses fand Bunsen nach einer von Baumert (1) beschriebenen Methode bei Temperaturen zwischen 1° und 23° constant =  $\frac{34,91}{65,09}$  und danach:  $\alpha = 2,0225 \beta$ , sowie den Absorptionscoëfficienten der atmosphärischen Luft  $c = 0,2096 \alpha + 0,7904 \beta$ .

Die Coëfficienten der schwefligen Säure, des Chlors und Schwefelwasserstoffs in Wasser hat Schönfeld nicht mittelst des Absorptimeters, sondern auf chemischem Wege bestimmt. Die vom Wasser aufgenommene schweflige Säure titrirte er nach vorgenommener Verdünnung mittelst einer Auflösung von Jod in Jodkalium. Das Volum des Wassers ändert sich bei dieser starken Absorption so merklich, daß dieser Umstand berücksichtigt werden mußte. Das spec. Gewicht der gesättigten Lösung ergab sich :

0°	10°	20°	40°
1,06091	1,05472	1,02886	0,95548

Die absorptiometrischen Bestimmungen für Chlor konnten erst mit 11° beginnen, da das Chlor unter 10° bekanntlich Chlorhydrat bildet. Die Titrirung des gesättigten Chlorwassers geschah mittelst Zersetzung von Jodkaliumlösung und Bestimmung des ausgeschiedenen äquivalenten Jods.

(1) Ann. Ch.-Pharm. LXXXVIII, 1.

Gas-  
absorption.

Das Schwefelwasserstoffgas wurde mittelst Gewichtsanalyse bestimmt, indem es mit Kupferchlorid gefällt, das Schwefelkupfer oxydirt und die Schwefelsäure als schwefels. Baryt gewogen wurde.

Was die in den vorbeschriebenen Versuchen enthaltene Bestätigung des Henry'schen Absorptionsgesetzes betrifft, so bewegten sich zwar die directen Bestimmungen mit einem Gase nur zwischen sehr engen Grenzen des Druckes; allein die von Bunsen aus demselben Gesetze abgeleiteten Formeln für die Absorption von Gasgemengen stimmten ebenfalls gut mit den Versuchen, bei welchen, ohne Abänderung des Apparates und ohne an Genauigkeit zu viel zu verlieren, weit größere Variirung des Druckes stattfinden konnte. Bei Gemengen von Wasserstoff und Kohlensäure ging der Absorptionsdruck des letzteren Gases bis zu 1 pC. der atmosphärischen Pressung herab. Auch Schönfeld hat derartige Bestätigungen mit Gemengen aus schwefliger Säure und Wasserstoffgas, sowie aus schwefliger Säure und Kohlensäure gegeben, sowie die Versuche von Carius mit Gemengen aus Kohlenoxydgas und Kohlensäure, Kohlenoxydgas und Grubengas, aus Kohlensäure und Wasserstoffgas, schwefliger Säure und Wasserstoffgas, sowie endlich mit einem Gemenge aus drei Gasen, nämlich Kohlenoxydgas, Grubengas und Wasserstoffgas, die Gültigkeit desselben Gesetzes für die Absorptionen durch Alkohol dargethan haben.

Namentlich die Versuche mit den Gemengen aus schwefliger Säure mit Wasserstoffgas oder Kohlensäure bieten ein besonderes Interesse, insofern das Henry'sche Gesetz sich in diesem Falle noch bis zu der Temperatur in voller Strenge bewährte, bei welcher die schweflige Säure mit dem Wasser eine Verbindung zu festem Hydrat eingeht. — Die Versuche, welche Roscoe (1) mit durch Electrolyse gewonnenen Gemengen aus gleichen Volumen Chlor und Wasserstoff, sowie mit Gemengen aus Chlor und dem doppelten

(1) Ann. Ch. Pharm. XCV, 857; Chem. Soc. Qu. J. VIII, 14.

bis vierfachen Volum Kohlensäure bei Temperaturen zwischen  $13^{\circ}$  und  $78^{\circ}$  anstellte, ergaben dagegen bedeutende Abweichungen von jenem Gesetze. Bei den ersteren Gemengen, wo auf dem Chlor nur die Hälfte der nicht weit von der atmosphärischen Pressung abliegenden Druckkräfte lastete, war die absorbirte Chlormenge etwa um  $\frac{1}{4}$  grösser, als sich aus den Schönfeld'schen Versuchen mit reinem Chlorgas berechnet. Nachdem Roscoe alle Einwände, die sich etwa aus bei der Darstellung der Gase auftretenden chemischen Verbindungen herleiten ließen, beseitigt hat, schließt er auf eine chemische Thätigkeit zwischen den bei der Absorption in Wechselwirkung tretenden Substanzen, eine Thätigkeit, welche indessen zu schwach sei, um wirklich zu einer chemischen Verbindung zu führen. Indessen kann man für die Ursache der Absorption überhaupt kaum einen andern Ausdruck finden, so daß eine weitere Erklärung in obigen Worten nicht zu suchen ist. Die That- sache der Entfernung der Absorption vom Henry'schen Gesetz unter den angeführten Umständen ist indessen an sich interessant genug. Es ist noch anzuführen, daß der Ueberschuß des absorbirten Chlors über die aus den Schönfeld'schen (für den Normaldruck von  $0^{\text{m}},760$  geltenden) Coëfficienten berechneten Werthe bei Gemengen von Chlor mit Kohlensäure sich mit steigender Temperatur nicht merklich änderte, also einen immer größeren Theil der gesammten absorbirten Menge ausmachte, während er bei den Gemengen aus gleichen Volumen Chlor und Wasserstoffgas bei allen Temperaturen (zwischen  $13^{\circ},5$  und  $38^{\circ}$ ) nahezu den nämlichen aliquoten Theil, nämlich  $\frac{1}{4}$ , der gesammten absorbirten Gasmenge betrug. — Auf die Schönfeld'schen Coëfficienten selbst hat übrigens die Abweichung von dem Henry'schen Gesetz wohl nur einen geringen Einfluß, da sie wahrscheinlich sämmtlich bei Druckkräften bestimmt wurden, welche von dem Normaldruck von  $0^{\text{m}},760$  nur wenig abwichen. — Es darf schließ- lich nicht unerwähnt bleiben, daß es bereits Saussure bekannt



war, daß manche Gase, insbesondere solche, welche sich mit Wasserdämpfen verbinden, wie z. B. trockenes salzsaures Gas, bei der Absorption dem Henry'schen Gesetze nicht folgen, sondern Abweichungen in dem Sinne zeigen, wie sie Roscoe für das Chlorgas nachgewiesen hat.

Sauer-  
stoff.

D. Müller (1) schlägt vor, Sauerstoff im Großen durch die Einwirkung von Chlor auf Wasser, namentlich aber von Chlor auf Wasserdampf bei höherer Temperatur darzustellen (seiner Aussage nach soll die Zersetzung des Wassers durch Chlor schon bei 120° stattfinden) und durch Waschen mit Wasser von der gebildeten Salzsäure zu befreien.

Ozon.

Nach Houzeau (2) ist der aus Baryumhyperoxyd durch Schwefelsäurehydrat bei niedrigerer Temperatur (unter 75°) entwickelte Sauerstoff von dem gewöhnlichen verschieden; er bildet ein farbloses, stark riechendes, nach Hummern schmeckendes Gas, entfärbt blaues Lackmuspapier rasch, oxydirt Metalle (namentlich auch das Silber), wandelt Ammoniak zu salpeters. Ammoniak um (3), bedingt sofortige Verbrennung des an der Luft nicht von selbst entzündlichen Phosphorwasserstoffgases, zersetzt das Jodkalium unter Ausscheidung von Jod und den Chlorwasserstoff unter Ausscheidung von Chlor, und wird durch die Einwirkung von Sonnenlicht oder durch Erhitzen auf 75° zu gewöhnlichem Sauerstoff umgewandelt. Houzeau benennt die von ihm untersuchte Modification des Sauerstoffs als »Sauerstoff im Entstehungszustand«; sie ist dieselbe, welche bisher als

(1) Compt. rend. XL, 906; J. pr. Chem. LXV, 320. — (2) Compt. rend. XL, 947; J. pharm. [3] XXVII, 413; Arch. ph. nat. XXIX, 253; J. pr. Chem. LXV, 499; Pogg. Ann. XCV, 484; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 118; Pharm. Centr. 1855, 398; Chem. Soc. Qu. J. VIII, 237. — (3) Die Entdeckung der Bildung von Salpetersäure aus Ammoniak durch activen Sauerstoff wird durch Boussingault (Ann. ch. phys. [3] XLVI, 9) u. a. Houzeau beigelegt; diese Bildung von Salpetersäure durch das s. g. Ozon war indess schon früher allgemein bekannt (vgl. Jahresber. f. 1853, 315).

activer Sauerstoff, oder als Ozon oder ozonisirter Sauerstoff bezeichnet wurde. Auch Houssea u's Betrachtungen darüber, ob der Sauerstoff in einzelnen Verbindungen mit den Eigenschaften dieser Modification enthalten sei, sind ganz die schon seit längerer Zeit durch Schönbein aufgestellten (vgl. S. 267). Ozon.

Nach Bertazzi (1) hat der aus mangans. Kali mittelst verdünnter Schwefelsäure, unter Vermeidung von Erwärmung, entwickelte Sauerstoff dieselben Eigenschaften, wie der aus Baryumhyperoxyd entwickelte. Nach Schönbein (2) wirkt auch der aus Silberhyperoxyd (durch Einwirkung ozonhaltiger Luft auf Silber dargestellt) und Schwefelsäurehydrat in der Kälte entwickelte Sauerstoff (namentlich wenn das Hyperoxyd sehr fein gepulvert und mit einem grossen Ueberschuss von Schwefelsäure zusammengebracht war), wie ozonhaltige Luft, enthält indess stets nur wenig von dem in die active Modification übergeführten Sauerstoff. Nach einer andern Mittheilung Schönbein's (3) ist auch der aus sauerstoffhaltigen Substanzen (Bleihyperoxyd, Quecksilberoxyd, Silberoxyd, chlors. Salzen u. a.) durch Erhitzen dargestellte Sauerstoff ozonhaltig, zwar nur in sehr geringem Grade, aber doch hinreichend, um Guajactinctur und feuchten Jodkaliumstärkekleister zu bläuen.

Versuche über den als Ozon benannten Körper, welche vor einigen Jahren von Baumert (4) angestellt wurden, hatten schliessen lassen, dass unter dieser Benennung zwei ähnlich wirkende Körper zusammengeworfen wurden: die durch Einwirkung electrischer Funken auf reinen Sauerstoff entstehende active Modification des letzteren, und die bei der Electrolyse von Wasser sich bildende ähnliche Substanz, welche nach jenen Versuchen als ein Wasserstoffhyperoxyd  $\text{HO}_2$  betrachtet wurde. Nach neueren Versuchen von

(1) Cimento II, 291. — (2) J. pr. Chem. LXVI, 280. — (3) J. pr. Chem. LXVI, 286. — (4) Jahresber. f. 1858, 313.

Ozon.

Andrews (1) ist auch das durch Electrolyse des Wassers dargestellte Ozon nur eine Modification des gewöhnlichen Sauerstoffs, und enthält dasselbe keinen Wasserstoff. Andrews hat bei dieser Untersuchung zwei Versuchsmethoden befolgt. Die eine ist im Wesentlichen die von Baumert angewendete: das getrocknete Gemenge von gewöhnlichem Sauerstoff und s. g. Ozon, das sich bei der Electrolyse von Wasser entwickelt, durch einen mit Jodkaliumlösung gefüllten Apparat und dann, um verdunstetes Wasser zurückzuhalten, durch einen mit Schwefelsäure gefüllten Apparat zu leiten; die Gewichtszunahme beider Apparate gab das Gewicht des aufgenommenen Ozons an, und die Bestimmung des frei gemachten Jods lehrte die ihm äquivalente Menge Sauerstoff kennen. Andrews erinnert, daß der electrolytisch entwickelte Sauerstoff, wenn nicht sehr große Vorsicht angewendet wird, stets von einer kleinen aber bemerkbaren Menge Kohlensäure begleitet sei, welche durch das in neutraler Jodkaliumlösung frei werdende Kali absorbiert werde; er versetzte deshalb die Jodkaliumlösung, durch welche das ozonhaltige Sauerstoffgas geleitet werden sollte, mit etwas Salzsäure. In fünf Versuchen, wo im Ganzen 29 Liter electrolytisch entwickelten ozonhaltigen Sauerstoffs angewendet wurden, betrug die Gewichtszunahme der Apparate (also das Gewicht des in jenem Gas enthaltenen Ozons) im Ganzen 0,1179 Grm., und die Menge des dem ausgeschiedenen Jod äquivalenten Sauerstoffs genau dasselbe, nämlich 0,1178 Grm. Hiernach besteht das im electrolytisch entwickelten Sauerstoff enthaltene Ozon ganz aus Sauerstoff. — Dasselbe Resultat ergab sich in einer zweiten Versuchsreihe, wo Andrews fand, daß bei der Umwandlung des auf electrolytischem Wege dargestellten ozonisirten Sauerstoffs in gewöhnlichen kein Wasser zum Vorschein kommt;

(1) Chem. Gaz. 1855, 339; Phil. Mag. [4] X, 455; Pharm. J. Trans. XV, 183; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 371; Chem. Centr. 1856, 31; J. pr. Chem. LXVII, 494; Arch. ph. nat. XXXI, 255; Instit. 1856, 168; ausführlich Phil. Trans. 1856.

grofse Mengen solchen Sauerstoffs, welche 38 bis 27 Milligramm Ozon enthielten, gaben bei der Einwirkung von Hitze kein Wasser, sofern weder mit Schwefelsäure noch mit wasserfreier Phosphorsäure gefüllte Apparate, durch welche das erhitzt gewesene Gas geleitet wurde, an Gewicht zunahmen. — Andrews bestätigte ferner, dafs bei Einwirkung electrischer Funken auf reines und trockenes Sauerstoffgas Ozon gebildet wird. Er verglich die Eigenschaften des auf verschiedene Art dargestellten Ozons, und fand sie ganz übereinstimmend. Ozon, auf welche Art es dargestellt sei, wird bei  $237^{\circ}$  zu gewöhnlichem Sauerstoff umgewandelt, und auch durch Ueberleiten über Manganhypoxyd, ohne dafs dabei Wasser entsteht; es wird nicht durch Wasser absorbirt, aber bei gehöriger Verdünnung mit anderen Gasen durch Schütteln mit einer grofsen Menge Wasser umgewandelt (ebenso durch Schütteln mit einer genügenden Menge Kalk- oder Barytwasser); es hat stets denselben Geruch, bleicht Lackmus ohne es vorher zu röthen, oxydirt stets dieselben Körper u. s. w. Andrews schliesst, dafs das Ozon, auf welche Weise dargestellt, immer eine und dieselbe Substanz, und zwar Sauerstoff in einem allotropischen Zustand, ist.

Ueber die Umwandlung des ozonisirten Sauerstoffs in gewöhnlichen vgl. auch S. 267.

Bei der Electrolyse von Wasser, welches Kali aufgelöst enthielt, hatte Schönbein an dem sich entwickelnden Sauerstoff nur bisweilen die auf einem Ozongehalt beruhenden Eigenschaften wahrgenommen. G. Osann (1) fand jetzt auch das bei der Electrolyse von wässerigem Natron entwickelte Sauerstoffgas frei von Ozon; ferner, dafs platinirtes Platin, welches als positives Polende in Kalilösung sich befunden hatte, bei nachheriger Berührung mit Jodkalium aus diesem kein Jod frei macht. Er bringt damit, dafs der bei Zersetzung von alkalihaltigem Wasser

(1) Pogg. Ann. XCVI, 498; J. pr. Chem. LXVI, 102.

Ozon.

entwickelte Sauerstoff nicht die active Modification desselben enthält, die Thatsachen in Verbindung, daß Eisen, als positives Polende in Kalilösung eintauchend, nicht oxydirt wird, und daß sich überhaupt Eisen unter Kalilösung aufbewahrt blank erhält.

Schönbein (1) hat vor einigen Jahren gezeigt, daß Terpentinöl, Leinöl, Alkohol, Aether u. a. die Fähigkeit haben, den Sauerstoff zu rascherer Oxydation anderer Substanzen zu disponiren oder in den activen Zustand überzuführen; so z. B. zu bewirken, daß Indigolösung entfärbt wird, Eisenoxydsalze in Oxydsalze übergeführt werden, u. s. w. Damit identische oder sehr verwandte Thatsachen hat jetzt Kuhlmann (2) mitgetheilt. Auch er hat gefunden, daß flüchtige Oele, namentlich Terpentinöl, durch Berührung mit sauerstoffhaltiger Luft die Eigenschaft erlangen, schweflige Säure in wässriger Lösung rasch zu Schwefelsäure umzuwandeln, Bleiglätte bei dem Erwärmen zu braunem Bleihyperoxyd zu oxydiren u. a.; daß in einer mit den Dämpfen von Terpentinöl erfüllten Atmosphäre die feuchte gasförmige schweflige Säure bald zu Schwefelsäure wird; daß Oxydulhydrate von Eisen, Zinn und Mangan bei dem Schütteln mit der Luft ausgesetzt gewesenem Terpentinöl sich höher oxydiren, und eine Lösung von schwefels. Eisenoxydul unter diesen Umständen basisches schwefels. Eisenoxyd ausscheidet. — In einer zweiten Mittheilung (3) führt Kuhlmann auch an, daß bei Einwirkung von Luft und Terpentinöl oder mehreren anderen flüchtigen Oelen, Nussöl, Alkohol oder Aether Indigolösung entfärbt und andere Oxydationswirkungen hervorgebracht werden, welche Schönbein bereits wahrgenommen hatte; auch die Einwirkung des Zinks auf wässrige schweflige Säure, und das entfärbende Vermögen der so behandelten

(1) Jahresber. f. 1851, 297. — (2) Compt. rend. XLI, 470; Instit. 1855, 389. — (3) Compt. rend. XLI, 538; Instit. 1855, 356; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 661.

Säure gegen Indigolösung, bespricht Kuhlmann, ohne der von Schönbein über denselben Gegenstand bereits früher erlangten Resultate (1) zu erwähnen.

Schönbein (2) hat, zur Vervollständigung seiner früheren Angaben, mitgetheilt, daß Terpentinöl, welches Sauerstoff aufgenommen hat, dünne Flecken von metallischem Arsen durch Oxydation zum Verschwinden bringt, nicht aber Flecken von metallischem Antimon. Auch Aether, welcher mit Luft in Berührung ist, oxydirt, doch langsamer, Arsen zu Arsensäure; kräftiger wirkt der bei der Verbrennung des Aetherdampfs an einer glühenden Platinspirale sich bildende Dunst.

Beobachtungen über den Ozongehalt der Luft hat Berigny (3) zu Versailles angestellt; Schiefferdecker (4) hat über die vom Vereine für wissenschaftliche Heilkunde in Königsberg angestellten Beobachtungen über den Ozongehalt der Atmosphäre berichtet.

Es ist seit langer Zeit bekannt (5), daß außer dem Verbrennung. Platin noch andere Metalle, und noch viele Oxyde das Vermögen haben, in den Dämpfen von Aether, Alkohol u. a. fortzuglühen und eine Verbrennung dieser Substanzen zu unterhalten. J. E. Ashby (6) hat eine Anzahl Oxyde auf dieses Vermögen, die Verbrennung der Dämpfe von Holzgeist und Weingeist zu unterhalten, geprüft, und glaubt, daß dasselbe in besonders hohem Grade den Oxyden  $R_2O_3$  zukomme. Beobachtungen über das Fortglühen von Kupferdraht in Weingeistdampf, — welches dann ein dauerndes sei, wenn der Draht im Beginne des Glühens mit

(1) Jahresber. f. 1853, 312 f. — (2) J. pr. Chem. LXVI, 272. — (3) Compt. rend. XLI, 426; Instit. 1855, 325; Arch. ph. nat. XXX, 156. — (4) Wien. Acad. Ber. XVII, 191; Pharm. Centr. 1855, 812. — (5) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., V, 533 f. u. 558 f. — (6) London R. Soc. Proc. VII, 322; Chem. Gas. 1855, 195; Phil. Mag. [4] X, 52; Instit. 1855, 420; J. pr. Chem. LXVII, 6.

einem Stückchen Coaks in Berührung gewesen sei — hat Reinsch (1) mitgetheilt.

Wasser-  
stoff.

Faraday (2) hatte früher beobachtet, daß Wasserstoffgas, durch Zersetzung des Wassers mittelst glühenden Eisens dargestellt, bei dem Aufleiten auf Platinschwamm unter Zutritt atmosphärischer Luft das Erglühen des Platins nicht bewirkt; die Ursache dieser Erscheinung war von Einigen in Verunreinigungen des auf diese Art dargestellten Wasserstoffgases, von Andern in der Existenz einer von dem gewöhnlichen Wasserstoffgas verschiedenen Modification desselben gesucht worden. Baudrimont (3) hat jetzt gefunden, daß der durch Zersetzen von Wasser mittelst glühenden (reineren?) Eisens dargestellte Wasserstoff den Platinschwamm allerdings zum Erglühen zu bringen vermag.

G. Osann hat seine Mittheilungen (4) über einen activen Zustand des Wasserstoffgases, in welchem dasselbe kräftigere Reductionswirkungen auszuüben im Stande sei, fortgesetzt. Er erinnert zuerst (5) nochmals daran, daß Kohle oder (in schwächerem Grade) platinirtes Platin, an welchem sich bei der Electrolyse verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffgas entwickelte, nachher in Lösung von Silber-salzen (namentlich von schwefels. Silberoxyd) die Reduction und Abscheidung von Silber bewirkt. Bei dem Durchleiten von electrolytisch (aus verdünnter Schwefelsäure) entwickeltem Wasserstoffgas durch eine Lösung von schwefels. Silberoxyd beobachtete er eine allmähliche Ausscheidung von reducirtem Silber, während mittelst Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickeltes Wasserstoffgas eine solche Reduction nicht hervorbrachte. Er fand später (6), daß zur

- (1) N. Jahrb. Pharm. III, 249; Pharm. Centr. 1855, 927. — (2) Pogg. Ann. XXXIII, 149. — (3) Compt. rend. XLI, 177; Instit. 1855, 279; Pogg. Ann. XCVI, 851; J. pr. Chem. LXVII, 187; Phil. Mag. [4] X, 231. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1853, 316; f. 1854, 286 f. — (5) Pogg. Ann. XCV, 311. — (6) Pogg. Ann. XCV, 315. Zusammenstellung der Eigenschaften des auf galvanischem Wege ausgeschiedenen Sauerstoff- und Wasserstoffgases Pogg. Ann. XCVI, 498; J. pr. Chem. LXVI, 102-

Erkennung der activen Modification des Wasserstoffs, die er Ozon-Wasserstoff zu nennen vorschlägt, eine Mischung von Eisenchlorid und Ferridcyankalium, welche durch die Einwirkung jener Modification gebläut wird, ein sehr empfindliches Mittel sei.

Einen galvanischen Wasserzersetzungsapparat zum Gebrauche für Chemiker, welcher den Wasserstoff und den Sauerstoff bequem besonders aufsammeln läßt oder auch, wenn beide Gase nach der Mischung angezündet werden, als Knallgasgebläse in kleinerem Mafsstabe dienen kann, hat H. Buff (1) beschrieben.

Wasser.

Der schon früher (2) gemachte und ausgeführte Vorschlag, bei dem Knallgasgebläse eine Explosion des ganzen Vorraths an Gasgemenge dadurch zu verhüten, dafs man das Knallgas erst durch eine Schichte Wasser streichen läßt, ehe es in das Röhrchen tritt, an dessen Mündung es entzündet wird, wo bei der Fortpflanzung der Verbrennung in das Röhrchen nur die geringe über der Wasserschichte sich befindende Menge Knallgas explodiren kann, — ist, in etwas abgeänderter Form, durch Ineichen (3) wiederholt worden.

Kremers hat seine Untersuchungen (4) über die Löslichkeit der Salze und die Abhängigkeit dieser Eigenschaft von der Constitution dieser Verbindungen fortgesetzt. Eine Abhandlung desselben (5) handelt über den veränderlichen Grad der zwischen Salzen und Wasser auftretenden Affinität; ein Auszug der von Kremers hier niedergelegten Betrachtungen läßt sich nicht wohl geben, und unter Hinweisung auf die Originalabhandlung müssen wir uns darauf beschränken, einige neue Bestimmungen Kremers' über

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 256; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 243.

— (2) Vgl. Gehler's phys. Wörterb., neue Bearbeitung, IV, 1165. —

(3) Pogg. Ann. XCV, 333; Dingl. pol. J. CXXXVII, 297; Pharm. Centr. 1855, 548. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1852, 14. 305; f. 1853, 317; f. 1854, 294. — (5) Pogg. Ann. XCIV, 255.



Wasser. die Löslichkeit mehrerer Salze in Wasser hier aufzunehmen. Die folgenden Zahlen geben an, wieviel Theile Wasser für die Lösung Eines Gewichtstheils wasserfreien Salzes bei den angegebenen Temperaturen, bei möglichster Vermeidung der Uebersättigung der Lösungen, nothwendig sind.

KO, JO,		BaO, JO,		NaO, BrO,	
+	0°,5 : 19,02	+	13°,5 : 3018	+	7°,5 : 3,17
	9 ,4 14,85		100 681		80 ,0 2,15
	22 ,2 10,97				50 ,0 1,71
	45 ,8 5,95				74 ,4 1,29
	69 ,2 3,67				98 ,0 1,14

Das broms. Natron bildet auch übersättigte Lösungen, bezüglich deren Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen und unter verschiedenen Umständen Kremers gleichfalls einige Angaben mitgetheilt hat.

Eine andere Abhandlung von Kremers (1) verbreitet sich über die Aenderungen des Volums, welche die Lösung wasserfreier Salze in Wasser und die Verdünnung wässriger Salzlösungen begleiten. Kremers findet die von Michel und Krafft (2) aufgestellte Behauptung, bei Verdünnung einer Salzlösung mit Wasser trete keine Contraction oder Ausdehnung ein, sondern das Volum der verdünnten Lösung sei gleich dem der ursprünglich angewendeten + dem des zugesetzten Wassers, im Allgemeinen unrichtig; für eine große Zahl von Salzen, für deren Lösungen von verschiedener Concentration Kremers das spec. Gewicht bestimmte, ergab sich allerdings Contraction, sowohl für die Lösungen des wasserfreien Salzes als auch für die Verdünnung concentrirter Lösungen. Für das spec. Gewicht der wasserfreien Salze benutzte Kremers die Angaben anderer Beobachter; für die spec. Gewichte von Salzlösungen fand er folgende Resultate (die Columnne *A* giebt an, wieviel wasserfreies Salz in 100 Gewichtsth. Wasser gelöst war, die Columnne *B* das spec. Gewicht für 19°,5, das des Wassers bei dieser Temperatur als Einheit):

(1) Pogg. Ann. XCV, 110; XCVI, 39. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1854, 295.

KCl		KJ		NaBr		NaO, SO,		Wasser.
A	B	A	B	A	B	A	B	
6,36	1,0383	22,06	1,1492	15,08	1,1093	2,98	1,0262	
12,70	1,0782	46,17	1,2918	31,74	1,2172	5,92	1,0508	
19,48	1,1074	77,08	1,4474	49,44	1,3202	8,69	1,0733	
27,08	1,1435	112,11	1,5958	71,36	1,4337	11,78	1,0976	
35,57	1,1718	143,88	1,7096	88,61	1,5180	14,25	1,1161	

KBr		NaCl		KO, SO,		KO, CrO,	
A	B	A	B	A	B	A	B
11,22	1,0754	6,84	1,0459	2,46	1,0192	11,84	1,0885
23,48	1,1503	13,98	1,0894	4,98	1,0884	23,60	1,1667
36,87	1,2219	21,26	1,1301	7,49	1,0567	36,91	1,2460
51,70	1,2992	29,25	1,1710	10,21	1,0762	51,18	1,3219
65,29	1,3613	36,11	1,2084	12,39	1,0908	73,64	1,4351

KO, NO,		NaO, NO,		NaO, ClO,		NaO, BrO,	
A	B	A	B	A	B	A	B
5,12	1,0307	18,71	1,0848	9,90	1,0625	7,44	1,0560
10,64	1,0617	29,41	1,1665	20,82	1,1248	15,01	1,1099
16,84	1,0919	47,08	1,2447	32,18	1,1834	23,15	1,1650
21,90	1,1197	66,28	1,3172	46,08	1,2476	30,99	1,2158
27,37	1,1455	86,05	1,3804	56,90	1,2988	38,84	1,2642

BaO, NO,		SrO, NO,		PbO, NO,		KO, BrO,	
A	B	A	B	A	B	A	B
1,80	1,0145	5,48	1,0427	11,10	1,0933	6,46	1,0463
3,63	1,0292	12,20	1,0929	22,64	1,1854	KO, JO,	
5,47	1,0436	14,54	1,1095	34,72	1,2772	A	B
7,48	1,0598	28,21	1,2025	47,78	1,3712	9,08	1,0741
9,01	1,0707	42,79	1,2924	59,02	1,4490	KO, ClO,	
		47,92	1,3218	KO, 2 CrO,		A	B
		56,90	1,3701	A	B	5,13	1,0811
		59,51	1,3857	6,08	1,0405	6,25	1,0377
		63,48	1,4062	13,10	1,0847		

Hinsichtlich Kremers' Betrachtungen über die bei Salzlösungen eintretende Contraction, ihre Größe bei verschiedenen Salzen und den verschiedenen concentrirten Lösungen desselben Salzes, müssen wir wiederum auf die Abhandlung selbst verweisen.

Bineau (1) hat Mittheilungen gemacht über die Löslichkeit einiger Oxyde schwerer Metalle und kohlen. Erden

(1) Compt. rend. XLI, 509; Instit. 1855, 347; Pharm. Centr. 1855, 877; J. pr. Chem. LXVII, 219.

Wasser.

in Wasser. 1 Th. Silberoxyd löst sich in etwa 3000 Th. Wasser; die Lösung wird durch Haloïdsalze und phosphors. Salze zersetzt. Quecksilberoxyd, auf trockenem oder nassem Wege bereitet, löst sich in 20000 bis 30000 Th. Wasser; die Lösung wirkt nicht auf gereinigtes Lackmus, aber auf Zusatz von etwas Salzwasser reagirt sie deutlich alkalisch. Reine Bleiglätte scheint sich nicht in Wasser zu lösen, aber auf nassem Wege bereitetes Bleioxyd löst sich in etwa 7000 Th. Wasser; die Lösung zersetzt die Haloïdsalze und die phosphors., chroms., oxals., kohle., schwefels. und salpeters. Salze der Alkalien, unter Ausscheidung von Alkali; doch scheint für die Ausscheidung von je 1 Aeq. Alkali mindestens  $1\frac{1}{2}$  Aeq. Bleioxyd nöthig zu sein. Zinkoxyd sei, je nach der Art seiner Bereitung, bald unlöslich, bald (in etwas mehr als 1000000 Th. Wasser) löslich, und letztere Lösung wirke noch auf gereinigtes Lackmus. Eisenoxydul löst sich (bei der Einwirkung von reinem, etwas Luft enthaltendem Wasser auf Eisen) in etwa 150000 Th. Wasser zu einer deutlich nach Eisen schmeckenden, alkalisch reagirenden, bei Zutritt der Luft durch Oxydbildung sich trübenden Flüssigkeit. Magnesia löst sich in 100000 bis 200000 Th. Wasser, Kalk in 780 Th. Wasser von 18°, in 1500 Th. Wasser von 100°, Strontian in 130 Th. Wasser von 20°, Baryt in 29, Natron in 1,5, Kali in 1 Th. Wasser. Basisch-kohlens. Magnesia löst sich, hinlänglich ausgewaschen, in 10000 Th. kalten oder heißen Wassers. Kohlens. Kalk löst sich in 200000 bis 300000 kalten oder heißen Wassers, kohlens. Strontian in 300000, kohlens. Baryt in 400000 Th. Wasser.

Kohlenstoff.

J. Löwe (1) fand das spec. Gewicht des Graphits — nachdem derselbe durch inniges Mengen mit dem 3- bis 4fachen Gewicht kohlens. Natron-Kali, längeres Glühen des Gemenges, Ausziehen der erkalteten Masse mit Wasser, Salzsäure und Kalilauge gereinigt war, in welchem Zustand

er bei anhaltendem Glühen an der Luft ohne Rückstand <sup>Kohlenstoff.</sup> verbrannte — in sieben Versuchen = 1,802 bis 1,844 bei 20°. — Brodie (1) wendet, um den Graphit rein und fein zertheilt zu erhalten, folgendes Verfahren an. Der Graphit wird grob gepulvert mit  $\frac{1}{4}$  seines Gewichts an chlors. Kali gemengt und in concentrirte Schwefelsäure (das zweifache Gewicht von dem des Graphits) eingetragen (2); die Mischung wird im Wasserbade erhitzt, bis sich keine Dämpfe von Unterchlorsäure mehr entwickeln, und nach dem Erkalten zu Wasser gesetzt; die Masse wird ausgewaschen und nach dem Trocknen geglüht, wobei sie aufschwillt und fein zertheilten Graphit hinterläßt. Nach Brodie bildet sich bei der Einwirkung der Schwefelsäure und des chlors. Kalis auf Graphit eine chemische Verbindung von Schwefelsäure mit einer Oxydationsstufe des Graphits.

Bezüglich der desoxydirenden Wirkung der Kohle auf nassem Wege (3) hat Moride (4) Folgendes angegeben. Bringt man eine glühende, oder vorher in kaltem Wasser abgelöschte, Holzkohle in eine saure Lösung von schwefels. Kupferoxyd, so überzieht sich die Kohle allmählig mit reducirtem Kupfer; weniger gut geht die Reduction in neutraler oder alkalischer Lösung vor sich; sie gelingt auch besser in mit Schwefelsäure, als mit Salzsäure oder Salpetersäure angesäuerter Kupferlösung, am wenigsten mit Lösungen, welche Kupfersalze organischer Säuren enthalten. Frisch geglühte Holzkohle reducirt leicht Silber aus der neutralen oder sauren Lösung von salpeters. Silberoxyd, oder aus einer ammoniakalischen Lösung von Chlorsilber; auch Kupfer wird aus der ammoniakalischen Lösung redu-

(1) Ann. ch. phys. [3] XLV, 351; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 128. —

(2) Wenn der zu reinigende Graphit kieselsäurehaltige Substanzen beigemischt enthält, muß der Mischung mit chlors. Kali und Schwefelsäure etwas Fluornatrium zugesetzt werden. — (3) Frühere hierhergehörige Angaben vgl. Berzelius' Jahresber. XI, 59; Jahresber. f. 1849, 224; f. 1850, 252. — (4) Compt. rend. XLI, 605; Instit. 1855, 373; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 379.

**Kohlenstoff.** cirt, doch bei gleichzeitiger Gegenwart von Silbersalzen erst nach dem Silber. Zink, Eisen, Platin, Blei und Quecksilber werden durch Kohle aus ihren Lösungen gefällt, lösen sich aber in der sauren Flüssigkeit alsbald wieder auf. — Nach Fol (1), welcher die Entdeckung der reducirenden Wirkung der Kohle auf nassem Wege für sich in Anspruch nimmt, kommt diese Wirkung auch anderen Kohlearten, als der Holzkohle zu (namentlich der von Braunkohlen, Kork und den Coaks). Platin und Quecksilber werden nach ihm allerdings dauernd im metallischen Zustande ausgefällt; Kupfer werde aus ammoniakalischen Lösungen nicht reducirt, aus alkalischen Lösungen der Oxydsalze vollständiger als aus neutralen, und am wenigsten aus sauren. Silber und Gold werden aus ihren Lösungen durch Kohle vollständig gefällt, und Cyankalium werde durch Kohle und Wasser zu Cyanwasserstoff und cyans. Kali.

Stenhouse (2) fand, daß die oxydirenden Wirkungen der Kohle — welche er deshalb früher (3) zur Vernichtung schädlicher Effluven und zur Anwendung in Respiratoren bei Gegenwart von Miasmen in der Luft empfohlen hatte — durch Vereinigung der Kohle mit fein zertheiltem Platin beträchtlich gesteigert werden können. Platinirte Holzkohle, dargestellt durch Eintauchen von Kohle in Platinchloridlösung und Ausglühen, bedingt bei einem Gehalt von 5,6 pC. Platin in trockenem Knallgas die Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser innerhalb weniger Minuten, bei größerem Platingehalt noch rascher mit explosionsartiger Heftigkeit, bei kleinerem Platingehalt langsamer (selbst solche Kohle, welche nur  $\frac{1}{4}$  pC. Platin enthielt, bewirkte noch langsam diese Verei-

(1) Instit. 1855, 423. — (2) Chem. Soc. Qu. J. VIII, 105; Ann. Ch. Pharm. XCVI, 36; J. pr. Chem. LXVI, 380; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 377; Pharm. Centr. 1855, 396; Ann. ch. phys. [8] XLV, 496. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1854, 298 f.

nigung). Die platinirte Kohle erglüht bei dem Aufleiten Kohlenstoff. eines Stromes von Wasserstoffgas und entzündet es; sie erglüht dauernd im Dampf von Weingeist oder Holzgeist; sie bewirkt, mit Weingeist und Luft in Berührung, die Umwandlung des ersteren zu Essigsäure. Stenhouse empfiehlt die Anwendung der platinirten Kohle in Respiratoren, und auch für ärztliche Zwecke da, wo bisher gewöhnliche Kohle äußerlich oder innerlich angewendet wurde.

Ueber die äußere Einwirkung der Kohlensäure auf den Kohlensäure. Organismus, namentlich das dadurch erregte Gefühl von Wärme, haben Herpin (1) und Boussingault (2) Mittheilungen gemacht.

Aus einer kochend mit Borsäure gesättigten Lösung von Boron.  
Bors. Salze. Kali erhielt Rammelsberg (3) bei dem Erkalten Krystalle von *fünffach-bors. Kali*,  $\text{KO}, 5 \text{BO}_3 + 8 \text{HO}$ . Dieselben sind rhombische Combinationen  $P \cdot \infty \bar{P} \infty \cdot \bar{P} \infty$ , welche indeß gewöhnlich in der Richtung der schärferen Endkanten von P prismatisch verlängert ausgebildet sind; für P ist das Verhältniß der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,9707 : 1 : 0,8054,  $P : P$  im makrodiagonalen Hauptschnitt =  $114^\circ 16'$ , im brachydiagonalen Hauptschnitt =  $116^\circ 24'$ , im basischen Hauptschnitt =  $98^\circ 18'$ . Rammelsberg hält es für wahrscheinlich, daß mehrere von Laurent beschriebene Kalisalze, namentlich das von letzterem als  $\text{B}_2\text{O}_3\text{K}_{\frac{1}{2}}\text{H}_{\frac{1}{2}} + 3 \text{HO}$  betrachtete Salz (4), mit dem eben beschriebenen identisch seien. — Die Krystallform dieses Salzes stimmt mit der eines Ammoniaksalzes nahe überein, welches Rammelsberg (5) und Schabus (6) krystallographisch untersucht hatten und welches von dem Ersteren als  $\text{NH}_4\text{O}, 4 \text{BO}_3 + 7 \text{HO}$

(1) Compt. rend. XL, 690. 1101. — (2) Compt. rend. XL, 1006; Ann. ch. phys. [8] XLIV, 204. — (3) Pogg. Ann. XCV, 199; theilweise im Ausz. J. pr. Chem. LXV, 875; Pharm. Centr. 1855, 506. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1850, 256. — (5) Jahresber. f. 1853, 321. — (6) Jahresber. f. 1854, 300.

Bors. Salze. betrachtet worden war. Rammelsberg fand, was Schabus vermuthet hatte, bestätigt, daß die von ihm früher untersuchten Krystalle Zwillinge gewesen waren; er bestimmt jetzt die Form (die Krystalle anders stellend, als Schabus) als  $P \cdot OP \cdot \infty \bar{P} \infty$ , welche Combination gewöhnlich ähnlich wie bei dem Kalisalz verzerrt ist; für P ist das Verhältniß der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,9827 : 1 : 0,8101, P : P in den Endkanten  $116^{\circ}0'$  und  $114^{\circ}44'$ , in den Seitenkanten =  $98^{\circ}15'$ ; die Krystalle sind stets zu Zwillingen, mit der Zusammensetzungsfläche  $\bar{P} \infty$ , verwachsen. Die Zusammensetzung dieser Krystalle fand Rammelsberg jetzt, jener des beschriebenen Kalisalzes entsprechend, =  $NH_4O$ , 5  $BO_3$ , + 8 HO.

Phosphor. Mitscherlich (1) hat Mittheilungen gemacht über die Krystallform des Phosphors. Schon früher (2) hatte er dieselbe als reguläres Dodekaëder beschrieben; diese Form läßt sich auch durch Schmelzen und theilweises Erstarrenlassen größerer Mengen von Phosphor erhalten. Der gewöhnliche, rasch erkaltete Phosphor ist glasartig auf dem Bruch und nicht krystallinisch; bei seiner allmählig eintretenden Umänderung zu einer weißen undurchsichtigen Masse, welche noch aus reinem Phosphor besteht, war eine Bildung deutlicher Krystalle nicht zu bemerken, und Mitscherlich läßt es unentschieden, ob diese Umänderung auf dem Krystallinischwerden von amorphem Phosphor oder auf dem Uebergang des Phosphors in eine andere Krystallgestalt beruht. Schöne Phosphorkrystalle erhielt er bei der Sublimation von Phosphor in einer luftleeren oder mit einem den Phosphor nicht oxydirenden Gas gefüllten Glasröhre (3) durch Sonnenwärme; die kleinen Krystalle sind zuerst farblos und durchsichtig, färben sich aber, in der

(1) Berl. Acad. Ber. 1855, 409; J. pr. Chem. LXVI, 257; Ann. ch. phys. [3] XLVI, 301; theilweise Instit. 1855, 443. — (2) Ann. ch. phys. [2] XXIV, 270. — (3) Mitscherlich beobachtete niemals ein Leuchten des Phosphors bei seiner Verdüchtigung durch dunkle Wärme; vgl. Jahresber. f. 1852, 332.

Regel nur oberflächlich, bald roth. An dem rothen Phosphor, durch Erhitzen des Phosphors bis nahe zu seinem Schmelzpunkt oder durch unvollständige Verbrennung des Phosphors unter Wasser oder in der Luft dargestellt, war Nichts Krystallinisches wahrzunehmen.

Eine Abhandlung von Reynoso (1) über die Einwirkung, welche das Wasser bei hoher Temperatur und unter hohem Druck auf pyrophosphors., metaphosphors. u. a. Salze ausübt, enthält nur die Resultate, welche bereits im Jahresber. f. 1852, 318 besprochen wurden.

Phosphor-  
säure.

Gerhardt (2) empfiehlt zur Darstellung des Phosphoroxychlorids, an der Stelle der früher befolgten Bereitungsweisen (3), 5 Th. Phosphorsuperchlorid mit 1 Th. oder etwas mehr krystallisirter Borsäure zu destilliren  $(2 [\text{BO}_3, 3 \text{HO}] + 3 \text{PCl}_5 = 2 \text{BO}_3 + 3 \text{PCl}_5\text{O}_2 + 6 \text{HCl})$ .

Phosphor-  
oxychlorid.

H. Ritter (4) erhielt das Phosphoroxybromid  $\text{PBr}_3\text{O}_2$ , welche Verbindung Gladstone (5) schon früher dargestellt hatte, reiner bei Einwirkung von 1 Aeq. Phosphorsuperbromid  $\text{PBr}_5$  auf 1 Aeq. möglichst entwässerte Essigsäure  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ , wo sich (bei  $81^\circ$  siedendes) Bromacetyl  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2\text{Br}$ , Phosphoroxybromid und Bromwasserstoff bilden. Das durch Rectification gereinigte Phosphoroxybromid ist eine aus großen Blättern bestehende Krystallmasse, schmilzt bei  $45$  bis  $46^\circ$  zu farbloser Flüssigkeit, hat (fest oder flüssig?) das spec. Gew. 2,822, siedet bei  $195^\circ$ ; durch Wasser wird es langsam zu Bromwasserstoffsäure und Phosphorsäure zersetzt.

Phosphor-  
oxybromid.

Wöhler (6) hat die Resultate von Versuchen mitgetheilt, welche Hiller über die Einwirkung des Phosphors auf Chlorschwefel ausgeführt hat. — Phosphor wird durch

Phosphor-  
sulfchlorid.

(1) Ann. ch. phys. [3] XLV, 107. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLV, 102. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1852, 443. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCV, 210; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 815. — (5) Jahresber. f. 1849, 243. — (6) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 274; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 244; Ann. ch. phys. [3] XLIV, 56.



Phosphor-  
sulfochlorid.

Chlorschwefel  $S_2Cl$  reichlich und unter Wärmeentwicklung gelöst; die gesättigte bläsgelbe Lösung scheidet nach dem Erkalten eine große Menge Phosphor ab, welcher schwefelhaltig ist. Bei dem Erwärmen dieser Lösung erfolgt plötzlich heftige Einwirkung unter Sieden, Hinwegschleudern und Entzünden der Masse; dieselbe heftige Einwirkung tritt ohne äussere Erwärmung ein, wenn man eine Phosphorstange in ein etwa gleich großes und hohes Volum Chlorschwefel stellt. — Bei allmählichem Zusatz kleiner Stücke Phosphor zu gelinde erwärmtem, in einer mit Kohlensäure gefüllten Retorte befindlichem Chlorschwefel tritt jedesmal heftige Reaction unter starker Wärmeentwicklung und Ueberdestilliren von Flüssigkeit ein; allmählig scheidet sich Schwefel ab und die Einwirkung wird gemäßigter. Die zuerst übergegangene und die nach beendigter Einwirkung durch stärkeres Erhitzen übergetriebene Flüssigkeit wurde gemischt über etwa ihr halbes Volum Phosphor unter vorsichtiger Erwärmung destillirt, und es ging nun farblose Flüssigkeit über, die durch fractionirte Destillation in zuerst (von  $104^\circ$  an) übergehendes Phosphorchlorür und (bei  $126$  bis  $127^\circ$  übergehendes) Phosphorsulfochlorid  $PS_2Cl$ , zerlegt wurde. Letzteres wird durch wiederholte Destillation über Phosphor vollständig zu Phosphorchlorür umgewandelt, unter gleichzeitiger Bildung eines gelben Sublimats, welches eine Verbindung von Schwefel und Phosphor zu sein scheint. Bei allmählichem Zufliessen von Chlorschwefel zu geschmolzenem Phosphor bildete sich, unter sehr heftiger Einwirkung, nur Phosphorchlorür, unter gleichzeitiger Bildung des gelben Sublimats; der rückständige Phosphor war in die rothe amorphe Modification übergegangen.

Schwefel.

Selmi und Missaghi (1) haben weitere Mittheilungen gemacht über die von dem ersteren bereits mehrfach besprochene (2) weiche Modification des Schwefels, welche bei Ausscheidung desselben auf nassem Wege sich manch-

(1) Cimento II, 381. — (2) Jahresber. f. 1850, 264; f. 1852, 383.

mal bildet. Den bei Einwirkung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff in Wasser sich ausscheidenden Niederschlag fanden sie wiederum aus weichem Schwefel bestehend, welchem Polythionsäuren beigemengt sind. Wird er in Schwefelkohlenstoff gebracht, so erhärtet er etwas, während die Flüssigkeit Schwefel aufnimmt (der Rückstand giebt in Wasser vertheilt die von Selmi früher besprochene, einer Lösung ähnliche Emulsion). Diese Lösung in Schwefelkohlenstoff wird bei dem Verdunsten dick und ölig, und scheidet dann ungewöhnlich große Krystalle von rhombischem Schwefel ab; die von den ausgeschiedenen Krystallen wiederholt abgossene Flüssigkeit wird zuletzt zu weichem Schwefel. In 100 Th. einer solchen bei 12° gesättigten, wiederholt von den ausgeschiedenen Krystallen abgossenen Flüssigkeit waren 74 Th. Schwefel enthalten, und Selmi und Missaghi geben an, reiner weicher Schwefel mische sich mit Schwefelkohlenstoff in jedem Verhältniss (1). Es gelang nicht, den weichen Schwefel ganz frei von beigemischtem krystallinischem Schwefel zu erhalten. Der weiche Schwefel erhärtet allmähig, sehr rasch bei dem Eintauchen in Terpentinöl; auch in der Lösung in Schwefelkohlenstoff geht er allmähig in weniger löslichen krystallinischen Schwefel über. Selmi und Missaghi versuchten den weichen Schwefel rein zu erhalten durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chlorschwefel, wo sich der Schwefel zwar etwas weich, aber mit Chlorschwefel verunreinigt abscheidet; ferner durch Sättigen von Schwefelkohlenstoff mit Wasserstoffschwefel und Einleiten von trockenem Chlorgas, bis die Flüssigkeit sich rothgelb zu färben begann, wobei sich viel Schwefel in der weichen Modification löste. Bei dem Stehen einer Lösung von Wasserstoffschwefel in Schwefelkohlenstoff in einem so verschlossenen

(1) Frühere Angaben (vgl. Jahresber. f. 1851, 315) führten im Gegentheil zu der Ansicht, der weiche Schwefel sei unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

Gefäße, daß das sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas langsam entweichen kann, scheiden sich ungewöhnlich große Krystalle von Schwefel ab.

Unterschwef-  
lige Säure.

Ueber die Einwirkung unterschwefliger Salze auf andere Verbindungen, namentlich die Salze von schweren Metallen (1), haben Vohl und Slater Mittheilungen gemacht.

Nach Vohl (2) fällt unterschwefliges Natron aus einer Lösung der arsenigen Säure in Salzsäure alles Arsen als Schwefelarsen, während die überstehende Flüssigkeit Schwefelsäure enthält; in einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung von Arsensäure wird bei Zusatz von unterschwefligem Natron in der Siedehitze zuerst die Arsensäure zu arseniger Säure reducirt, und dann das Arsen als Schwefelarsen (nebst etwas beigemengtem Schwefel) abgeschieden. — Wird Zinnchlorür mit unterschwefligem Natron bei Gegenwart freier Salzsäure zusammengebracht, so tritt eine reichliche Ausscheidung von Schwefel und Entwicklung von schwefliger Säure ein, ohne daß Zinn ausgefällt wird; aus neutralem Zinnchlorür fällt unterschwefliges Natron einen gelben Niederschlag von Schwefelzinn, dessen Menge sich bei dem Kochen vermehrt und welcher auf Zusatz von Salzsäure bei dem Sieden verschwindet (das ungelöst Bleibende ist reiner Schwefel). Bei dem Zusammenbringen von Zinnchlorid und unterschwefligem Natron unter denselben Verhältnissen tritt die Ausscheidung von Schwefel und von schwefliger Säure erst später ein, da nun ein Theil der Bestandtheile der unterschwefligen Säure zur Reduction des Zinnchlorids verwendet wird; es scheidet sich hellgelber Schwefel ohne eine Spur von Zinn aus. — Aus einer salzs. Antimonlösung fällt unterschwefliges Natron bei dem Erhitzen das Antimon vollständig (bei überschüssigem Fällungsmittel und nicht allzugroßem Ueberschuß an Salz-

(1) Hinsichtlich des früher Bekannten vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., I, 606 f.; ferner Ann. Ch. Pharm. XLIII, 150. —

(2) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 237; im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 177.

säure) als rothes Schwefelantimon. — Bei Zusatz von unter-<sup>Unterschwef-  
lige Säure.</sup>schwefl. Natron zu einer mit Salzsäure angesäuerten Kupferoxydsalzlösung tritt zuerst Entfärbung der Flüssigkeit unter Reduction des Kupferoxyds zu Oxydul ein (bisweilen scheidet sich ein gelbes krystallinisches Pulver aus), und bei weiterem Zusatz und Erhitzen färbt sich die Flüssigkeit rothbraun und schwarz und alles Kupfer wird als Schwefelkupfer ausgefällt. — Quecksilber wird aus seinen Salzen, die vorher zu Chlorid umgewandelt wurden, bei Gegenwart freier Salzsäure gerade so wie durch Schwefelwasserstoff gefällt. Ebenso verhalten sich Silber, Gold und Platin. — Wismuth-, Blei- und Cadmiumsalze werden in der salzs. Lösung durch dieses Reagens theils gar nicht, theils unvollständig gefällt. — Bleisalze geben mit unterschweifl. Natron und Salzsäure einen fast rein weissen Niederschlag, welcher sich in der Flüssigkeit auch nach längerer Zeit nur unbedeutend schwärzt. Aus einer Lösung von neutralem salpeters. Bleioxyd fällt unterschweifl. Natron einen weissen Niederschlag, welcher bei dem Kochen mit der Flüssigkeit zu Schwefelblei wird; die davon getrennte Flüssigkeit ist frei von Blei. — Wismuth wird aus seinen Salzen in salzs. Lösung durch unterschweifl. Natron nur unvollständig als dunkelgrauer Niederschlag gefällt. Neutrales salpeters. Wismuthoxyd giebt mit unterschweifl. Natron zuerst eine gelbe Färbung, und bei dem Erwärmen wird das Wismuth als Schwefelwismuth vollständig gefällt. — Cadmiumsalze werden in der salzs. Lösung durch unterschweifl. Natron weder in der Kälte noch in der Siedehitze gefällt. Neutrale Cadmiumoxydlösungen geben bei dem Kochen mit unterschweifl. Natron einen Niederschlag von Schwefelcadmium, welcher auf Zusatz von Salzsäure bei dem Kochen verschwindet und einem reinen Schwefelniederschlag Platz macht. — Bezüglich der Anwendung einzelner dieser Reactionen für die analytische Chemie vergl. den Bericht über letztere. — Bei Zusatz von wässrigem unterschweifl. Natron zu

Unterschweflige Säure. einem lebhaft Wasserstoff entwickelnden Gemenge von verdünnter Salzsäure und metallischem Zink entwickelt sich reichlich Schwefelwasserstoff, wie Vohl glaubt vorzugsweise aus dem Schwefel der bei Zersetzung der unterschwefligen Säure entstehenden schwefligen Säure gebildet, während der bei dieser Zersetzung freiwerdende Schwefel sich zu Flocken zusammengeballt abscheidet.

Nach J. W. Slater (1) wird eine Lösung von Chromsäure auf Zusatz von unterschwefl. Natron rasch zersetzt und das Chrom vollständig als braunes Chromoxyd  $\text{CrO}_3$  gefällt, während die Flüssigkeit schwefl. und schwefels. Natron enthält. Aus zweifach-chroms. Kali scheidet das unterschwefl. Natron erst bei dem Kochen braunes Chromoxyd ab, und die Flüssigkeit enthält noch unzersetzte Chromsäure; einfach-chroms. Kali wird selbst bei längerem Kochen mit unterschwefl. Natron nicht zersetzt. Chlors. Kali widersteht auch bei dem Kochen mit diesem Salz der Zersetzung. Ferridecyankalium wird bei dem Kochen mit unterschwefl. Natron zersetzt, unter Entwicklung von Cyan und Abscheidung eines grünlich-blauen Niederschlags. Ferrocycankalium und Cycankalium geben auch nach längerem Kochen mit jenem Salz keinen Niederschlag, und es bildet sich keine Spur Schwefelcycankalium. — Metalle, welche aus ihren Salzen durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, scheiden sich bei dem Kochen mit schwach überschüssigem unterschwefl. Natron als Schwefelmetalle ab, und Slater empfiehlt diese Art der Abscheidung für die chemische Analyse. — In concentrirten oder verdünnten Lösungen von Kupferoxydsalzen bewirkt Zusatz von unterschwefl. Natron in der Kälte nur Entfärbung der Flüssigkeit; auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich erst nach längerem Stehen schwefl. Kupferoxydul in rothen Krystallblättchen aus. Wird eine Lösung von

(1) Chem. Gaz. 1855, 369; im Auss. Pharm. Centr. 1855, 801; J. pr. Chem. LXVII, 175.

schwefels. Kupferoxyd allmählig zu einer Lösung von unter-<sup>Unterschweflige Säure.</sup>schwefligs. Natron gesetzt, so tritt Entfärbung ein, bis plötzlich die Mischung eine gelblich-grüne Färbung annimmt; Slater glaubt, daß man eine titrirte Lösung des unterschwefligs. Natrons zur Bestimmung des Kupfergehalts unter diesen Umständen anwenden könne. — Aus arsenigs. und arsens. Salzen wird bei dem Kochen mit unterschwefligs. Natron das Arsen als Schwefelarsen gefällt; in der Kälte ist die Einwirkung nur schwach, ausser wenn die Flüssigkeiten sehr concentrirt sind oder freie Säure zugegen ist, und im letzteren Falle ist die Ausscheidung des Arsens, ausser wenn Siedehitze angewendet wird, nicht vollständig. — Antimonchlorid giebt mit unterschwefligs. Natron einen gelben, dann kermesrothen Niederschlag, wenn die Lösung des Fällungsmittels sehr concentrirt und in großem Ueberschuß zugesetzt wird; bei Zusatz einer weniger concentrirten Lösung entsteht ein weißer, auch bei dem Kochen oder bei Zusatz von Salzsäure sich nicht verändernder Niederschlag. — Salpeters. Wismuthoxyd giebt in der Kälte einen grünlichen, vorzugsweise aus Schwefel bestehenden Niederschlag, aber bei dem Kochen wird alles Wismuth als Schwefelwismuth gefällt. — Die löslichen Bleisalze geben mit unterschwefligs. Natron einen weißen Niederschlag von unterschwefligs. Bleioxyd, welcher sich in einem Ueberschuß des Fällungsmittels leicht löst; bei dem Kochen wird das Blei vollständig als Schwefelblei gefällt. — Lösliche Quecksilbersalze geben mit unterschwefligs. Natron in der Kälte einen weißen Niederschlag, welcher sich bei dem Schütteln und der Einwirkung der Luft allmählig dunkel färbt; nur bei dem Erhitzen wird alles Quecksilber ausgefällt. — Schwefelcyaneisen wird bei dem Eintropfen in eine Lösung von unterschwefligs. Natron entfärbt. — Uebermangans. Kali wird bei Einwirkung des letzteren Salzes zu mangans. Kali; die grüne Lösung des letzteren wird bald weinroth, und bei längerem Stehen oder Erhitzen scheidet sich aus ihr Manganhyperoxydhydrat ab. — Slater be-

spricht noch weiter die Löslichkeit, welche verschiedene Salze in einer kalt gesättigten Lösung von unterschwefliger Natron zeigen.

Schweflige  
Säure.

Schönfeld (1) hat die Zusammensetzung des krystallinischen Hydrats der schwefligen Säure aufs Neue untersucht. De la Rive (2) hatte in demselben etwa 20 pC., Pierre (3) bis zu 27,9 pC., Döpping (4) 24,0 bis 25,6 pC. schweflige Säure gefunden. Die von Schönfeld durch Einleiten von reinem schwefliger Gas in mittelst Schnee abgekühltes Wasser dargestellten Krystalle zeigten Würfel mit abgestumpften Kanten, schmolzen bei 3°,4 ohne merkliche Gasentwicklung, und bildeten sich bei dem Abkühlen der Flüssigkeit auf 0° wieder; die Krystalle ergaben, nachdem die anhängende Flüssigkeit (welche bei der Schmelztemperatur der Krystalle 17,0 pC. schweflige Säure absorbirt enthalten kann) abgetropft war, in 10 Versuchen 18,3 bis 18,8, im Mittel 18,6 pC. schweflige Säure (diese wurde mittelst titrirter Jodlösung bestimmt). Schönfeld nimmt für das krystallisirte Hydrat die Formel  $\text{SO}_2 + 15 \text{HO}$  an, nach welcher sich 19,16 pC. schweflige Säure berechnen.

Schwefel-  
säure.

Piria (5) empfiehlt zur Darstellung der wasserfreien Schwefelsäure, auch in größeren Mengen, das bekannte Vermögen des fein zertheilten Platins zu benutzen, schweflige Säure und Sauerstoff zu Schwefelsäure sich verbinden zu lassen. Sauerstoff wird aus einem Gasometer und schweflige Säure aus einem Gasentwicklungsapparat, in welchem verdünnte Schwefelsäure langsam zu einer concentrirten Lösung von schwefliger Natron tritt, in eine Schwefelsäure haltende Woulfe'sche Flasche geleitet; das Gasgemenge wird dann noch über mit Schwefelsäure befeuchteten Bimsstein und zuletzt durch ein Glasrohr geleitet,

(1) Ann. Ch. Pharm. XCV, 19. — (2) L. Gmelin's Handb. der Chemie, 4. Aufl., I, 612. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 368. — (4) Daselbst, 369. — (5) Cimento II, 298.

welches mit Platinschwamm oder eben so gut mit platinirtem Bimsstein (durch wiederholtes Tränken von Bimsstein mit Platinchloridlösung und Ausglühen dargestellt) gefüllt ist und in einem Verbrennungsofen erhitzt wird. Statt des Sauerstoffs atmosphärische Luft anzuwenden, ist weniger zweckmäßig.

Schwefelsäure.

A. Buchner 1) empfiehlt zur Befreiung der Schwefelsäure von einem Arsengehalt, sie mit etwas Salzsäure versetzt zu erwärmen oder besser durch die erhitzte (concentrirte) Schwefelsäure einen Strom von salzs. Gas zu leiten, wo alles Arsen als Chlorarsen verflüchtigt wird. J. Löwe (2) nimmt davon Anlaß, an die von ihm (3) empfohlene Reinigung der Schwefelsäure von Arsen durch Eintragen von fein gepulvertem Chlornatrium in die heiße Säure zu erinnern.

E. Tobler (4) hat die Löslichkeit einiger schwefels. Salze und Doppelsalze von Metallen der s. g. Magnesiumgruppe untersucht, zunächst zur Entscheidung, ob die Löslichkeitscurven dieser Salze etwas Gemeinsames zeigen, und ob das in die Doppelsalze eintretende schwefels. Alkali einen bestimmenden Einfluß auf die Löslichkeit ausübt. In beiderlei Beziehung liefs sich indessen Nichts Sicheres erkennen. Bezüglich der Beschreibung des von Tobler angewendeten Apparats, um für die verschiedenen Temperaturen gesättigte Lösungen zu erhalten und von diesen zum Zweck der Analyse unveränderte Proben nehmen zu können, müssen wir auf die Abhandlung verweisen. Die experimentellen Resultate von Tobler's Versuchen sind in folgender Tabelle enthalten, wo stets angegeben ist, wieviel *wasserfreies* Salz oder Doppelsalz bei der beigesetzten Temperatur in 100 Th. Wasser gelöst ist; die

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 241; Dingl. pol. J. CXXXVII, 208; J. pr. Chem. LXV, 506. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 126. — (3) Jahresber. f. 1853, 324. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCV, 193; im Ansz. Pharm. Centr. 1855, 706.



Schwefel-  
säure.

überstehenden Formeln geben an, mit welchem Wasser-  
gehalt die Salze zur Lösung in Wasser angewendet  
wurden :

$\text{FeO, SO}_3 + 7 \text{ HO}$	$\text{FeO, SO}_3 + \text{KO, SO}_3 + 6 \text{ HO}$	$\text{FeO, SO}_3 + \text{NH}_4\text{O, SO}_3 + 6 \text{ HO}$	$\text{ZnO, SO}_3 + 7 \text{ HO}$	$\text{ZnO, SO}_3 + \text{KO, SO}_3 + 6 \text{ HO}$
0° : 15,8	0° : 19,6	0° : 12,2	0° : 41,3	0° : 12,6
10 19,9	10 25,4	12 17,5	20 53,0	10 18,7
12 21,8	14,5 29,1	20 21,6	50 66,9	15 22,5
20 26,0	16 30,9	30 28,1	75 80,4	25 28,8
21 27,4	25 36,5	36 31,8		36 39,9
30 32,6	35 41,0	45 36,2	$\text{MgO, SO}_3 + 7 \text{ HO}$	45 51,2
37 36,5	40 45,0	55 40,3	0° : 24,7	50 54,0
45 42,9	55 56,1	60 44,6	25 37,1	58 67,6
55 47,0	65 59,8	65 49,8	40 47,0	65 81,3
70 56,5	70 64,2	75 56,7	55 52,8	70 87,9

$\text{ZnO, SO}_3 + \text{NH}_4\text{O, SO}_3 + 6 \text{ HO}$	$\text{MgO, SO}_3 + \text{KO, SO}_3 + 6 \text{ HO}$	$\text{MgO, SO}_3 + \text{NH}_4\text{O, SO}_3 + 6 \text{ HO}$	$\text{NiO, SO}_3 + 7 \text{ HO}$	$\text{NiO, SO}_3 + \text{KO, SO}_3 + 6 \text{ HO}$
0° : 7,3	0° : 14,1	0° : 9,0	2° : 80,4	0° : 5,8
10 8,8	10 19,6	10 14,2	16 37,4	10 8,9
13 10,0	20 25,0	15 15,7	20 39,7	14 10,5
15 12,5	30 30,4	20 17,9	28 41,0	20 13,8
20 12,6	35 33,2	30 19,1	31 45,3	30 18,6
30 16,5	45 40,5	45 25,6	41 49,1	36 20,4
45 21,7	55 47,0	50 30,0	50 52,0	49 27,7
60 29,7	60 50,2	55 31,9	53 54,4	55 32,4
75 37,8	65 53,0	60 36,1	60 57,2	60 35,4
85 46,2	75 59,8	75 45,3	70 61,9	75 45,6

$\text{NiO, SO}_3 + \text{NH}_4\text{O, SO}_3 + 6 \text{ HO}$	$\text{CoO, SO}_3 + 7 \text{ HO}$	$\text{CoO, SO}_3 + \text{KO, SO}_3 + 6 \text{ HO}$	$\text{CoO, SO}_3 + \text{NH}_4\text{O, SO}_3 + 6 \text{ HO}$	$\text{CuO, SO}_3 + 6 \text{ HO}$
8°,5 : 1,8	8° : 26,2	0° : 19,1	0° : 8,9	0° : 17,0
10 3,2	10 30,5	12 30,0	10 11,6	20 24,3
16 5,8	20 36,4	15 32,5	18 15,2	35 28,6
20 5,9	24 38,9	20 39,4	28 17,1	54 36,1
30 8,3	29 40,0	25 45,3	35 19,6	
40 11,5	35 46,3	30 51,9	40 22,3	
50 14,4	44 50,4	35 55,4	45 25,0	
59 16,7	50 55,2	40 64,6	50 28,7	
68 18,8	60 60,4	49 81,3	60 34,5	
85 28,6	70 65,7		75 43,3	

Vohl (1) hat Mittheilungen gemacht über Verbindungen, welche die schwefels. Doppelsalze von Metallen der s. g. Magnesiumgruppe unter einander eingehen; mehrere dieser Verbindungen waren schon früher dargestellt, doch

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 57; im Auss. J. pr. Chem. LXV, 177; Pharm. Centr. 1855, 308.

theilweise (1) ein unrichtiger Wassergehalt für sie angenommen worden. Bei dem freiwilligen Verdunsten der gemischten wässerigen Lösung zweier Doppelsalze von der Formel  $\text{MeO}, \text{SO}_3 + \text{Alk}, \text{SO}_3 + 6 \text{HO}$  (wo  $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Mn}$  oder  $\text{Mg}$  und  $\text{Alk} = \text{KO}$  oder  $\text{NH}_4\text{O}$ ) erhielt er Krystalle von der Form dieser Doppelsalze, welche gleiche Aequivalente derselben einschlossen, z. B. ein Doppelsalz  $\left\{ \begin{array}{l} \text{CuO}, \text{SO}_3 + \text{KO}, \text{SO}_3 + 6 \text{HO} \\ \text{CoO}, \text{SO}_3 + \text{KO}, \text{SO}_3 + 6 \text{HO} \end{array} \right\}$ . Eine analoge Zusammensetzung wie diese, in dem Folgenden als schwefels. Kupferoxyd-Kobaltoxydul-Kali bezeichnete Verbindung, haben die anderen unten aufgezählten Verbindungen, welche Vohl allgemein als *gepaarte schwefels. Doppelsalze der Magnesiagruppe* bezeichnet. Das schwefels. *Kupferoxyd-Kobaltoxydul-Ammoniak* ist violettroth, ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser; die concentrirte wässrige Lösung wird beim Erhitzen dunkel-blauviolett, welche Färbung bei dem Erkalten wieder verschwindet; bei längerem Kochen der Lösung scheidet sich ein schwerlösliches basisches Salz aus. Die krystallisirte Verbindung wird bei  $200^\circ$  wasserfrei, unter blauer Färbung, welche bei Zusatz von Wasser unter starker Erwärmung wieder verschwindet. Das schwefels. *Kupferoxyd-Kobaltoxydul-Kali* schmilzt noch unter der Rothglühhitze ohne Zersetzung zu einer dunkelblauen Flüssigkeit, welche bei dem Erkalten zu einer violetten Masse erstarrt, die sich in Wasser unter bedeutender Wärmeentwicklung löst. — Schwefels. *Kupferoxyd-Nickeloxydul-Kali* und die entsprechende Ammoniakverbindung sind blaugrün. — Schwefels. *Kupferoxyd-Manganoxydul-Ammoniak* (wird bei  $160$  bis  $170^\circ$  wasserfrei) und die entsprechende Kaliverbindung bilden große lichtblaue Krystalle. — Das schwefels. *Kupferoxyd-Magnesi-Ammoniak* und die entsprechende Kaliverbindung bilden gleichfalls lichtblaue Krystalle. — Schwefels. *Kupferoxyd-*

Schwefelsäure.

(1) z. B. von Bette (Ann. Ch. Pharm. XIV, 278; Berzelius' Jahresber. XVI, 149).

Schwefel-  
säure.

*Eisenoxydul-Ammoniak* und die entsprechende Kaliverbindung bilden grofse hellblaue Krystalle, welche an der Luft, durch Bildung eines basischen Eisenoxydsalzes, sich allmählig grün und zuletzt gelb färben. — Das *schwefels. Kupferoxyd-Zinkoxyd-Ammoniak* und die entsprechende Kaliverbindung bilden lichtblaue, das *schwefels. Kobaltoxydul-Nickeloxydul-Ammoniak* und die entsprechende Kaliverbindung schmutzig grünlich-graue, das *schwefels. Kobaltoxydul-Manganoxydul-Ammoniak* und die entsprechende Kaliverbindung rosenrothe Krystalle. — Das *schwefels. Kobaltoxydul-Magnesia-Ammoniak* und die entsprechende Kaliverbindung bilden rosenrothe Krystalle, welche bei 160 bis 180° unter schön hellblauer Färbung wasserfrei werden. — Auch das *schwefels. Kobaltoxydul-Eisenoxydul-Ammoniak* und die entsprechende Kaliverbindung sind rosenroth; die Krystalle zerfallen an der Luft allmählig zu einem gelblich-braunen Pulver. — Das *schwefels. Kobaltoxydul-Zinkoxyd-Ammoniak* und die entsprechende Kaliverbindung bilden rosenrothe Krystalle, die bei 180° unter blauer Färbung wasserfrei werden. Das *schwefels. Nickeloxydul-Manganoxydul-Ammoniak*, das *schwefels. Nickeloxydul-Magnesia-Ammoniak*, das *schwefels. Nickeloxydul-Eisenoxydul-Ammoniak*, das *schwefels. Nickeloxydul-Zinkoxyd-Ammoniak*, und die entsprechenden Kaliverbindungen, bilden smaragdgrüne Krystalle. — Die Krystalle des *schwefels. Manganoxyduls-Magnesia-Ammoniak*s und der entsprechenden Kaliverbindung sind farblos, zuweilen röthlich; die des *schwefels. Manganoxydul-Eisenoxydul-Ammoniak*s und der entsprechenden Kaliverbindung sind fast farblos, mit einem Stich in's Grünliche, und zerfallen an der Luft zu einem gelben Pulver. — Die Krystalle des *schwefels. Manganoxydul-Zinkoxyd-Ammoniak*s und der entsprechenden Kaliverbindung sind farblos, die des *schwefels. Magnesia-Eisenoxydul-Ammoniak*s und der entsprechenden Kaliverbindung sind grünlich und färben sich an der Luft gelb, die des *schwefels. Magnesia-Zinkoxyd-Ammoniak*s und der entspre-

chenden Kaliverbindung sind farblos, die des *schwefels. Eisenoxydul-Zinkoxyd-Ammoniaks* und der entsprechenden Kaliverbindung sind grünlich. — Aus der Mischung der Lösungen äquivalenter Gewichtsmengen von 3 oder 4 Doppelsalzen erhielt Vohl Krystalle, welche alle diese Doppelsalze einschlossen, z. B. das Doppelsalz von schwefels. Kupferoxyd, Zinkoxyd und Magnesia mit schwefels. Kali (als hellblaue Krystalle, welche bei 150° wasserfrei werden und noch unter der Rothglühhitze zu einer gelblich-grünen Flüssigkeit schmelzen, die bei dem Erkalten zuerst smaragdgrün wird und dann zu einer weißen Masse erstarrt). Vohl betrachtet alle diese Verbindungen als nach einfachen stöchiometrischen Verhältnissen aus den näheren Bestandtheilen zusammengesetzt; es ist indessen bekannt, daß solche isomorphe Substanzen, wie die hier in Betracht kommenden Doppelsalze, nach sehr wechselnden Verhältnissen zusammenkrystallisiren können. Ein einfaches stöchiometrisches Verhältniß, gleiche Aequivalente Chromoxydkalialaun und Thonerdekalialaun, nimmt Vohl auch für die Krystalle an, welche sich aus einer Lösung von gleichen Aequivalenten dieser Alaune abscheiden; nach den Untersuchungen von Rammelsberg (1) aber enthalten die aus einer solchen Lösung zuerst sich abscheidenden Krystalle mehr von dem schwerer löslichen Thonerdekalialaun.

Schwefelsäure.

Nach Schönbein (2) entfärbt sich durch Indigolösung gebläutes Wasser bei dem Schütteln mit einigen Tropfen Wasserstoffschwefel, nimmt aber allmählig (auch bei Ausschluss der atmosphärischen Luft), rascher bei Einwirkung oxydirender Agentien, ätzender oder kohlen. Alkalien die blaue Färbung wieder an. Auch Lackmustinctur wird durch Wasserstoffschwefel gebleicht; die Färbung stellt sich bei Abschluss der Luft nicht wieder her, wohl aber bei Zutritt derselben oder bei Einwirkung oxydirender Agentien.

Wasserstoffschwefel.

(1) Jahresber. f. 1854, 14. — (2) J. pr. Chem. LXVI, 270.

**Selen.** Mitscherlich (1) hat die Krystallform des Selen untersucht. Es gelang ihm nicht, das aus Lösungen von Selenkalium oder Selennatrium an der Luft sich ausscheidende Selen in bestimmbarern Krystallen zu erhalten, oder solche durch langsames Erkaltenlassen von geschmolzenem Selen zu gewinnen. Hingegen erhielt er deutliche Krystalle aus der Lösung des Selen in Schwefelkohlenstoff, von welcher Flüssigkeit 100 Th. bei dem Siedepunct 0,1, bei 0° 0,016 Th. Selen lösen; das bei höherer Temperatur Gelöste wird bei dem Erkalten theils in dünnen durchsichtigen rothen Blättchen, theils in undurchsichtigen schwarz erscheinenden Körnern ausgeschieden. Die grössten Krystalle (doch nur von 1<sup>mm</sup> Grösse) wurden durch längere Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf fein zertheiltes Selen in einem zugeschmolzenen Glasgefäß bei öfterem Erwärmen und Wiederabkühlen erhalten. An den, sehr viele secundäre Flächen zeigenden monoklinometrischen Krystallen herrschen vor die Flächen  $OP$ ,  $+P$  und  $-P$ ; Verhältniß der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe  $= 1 : 0,6170 : 0,9622$ , Neigung der Klinodiagonale zur Hauptaxe  $= 75^{\circ}54'$ ;  $OP : +P = 112^{\circ}36'$ ,  $OP : -P = 124^{\circ}48'$ ,  $\infty P \infty : +P = 111^{\circ}48'$ ,  $\infty P \infty : -P = 123^{\circ}53'$ . Die Krystalle lösen sich, auch noch nach dem Erhitzen auf 100°, leicht in der nöthigen Menge Schwefelkohlenstoff; aber durch Erwärmen auf etwa 150° werden sie fast schwarz und sie sind dann in Schwefelkohlenstoff vollkommen unlöslich; das so veränderte Selen wird durch Schmelzen und rasches Erkalten wieder löslich in Schwefelkohlenstoff. Die Krystalle ergaben vor dem Erwärmen das spec. Gew. 4,46 bis 4,509 bei 15°, nach dem Erwärmen (wobei sie Nichts verloren) 4,7; das aus einer Lösung von Selennatrium krystallinisch ausgeschiedene Selen ergab das spec. Gew. 4,760 bis 4,788 bei 15°. Mitscherlich fand Hittorf's (2) Wahrnehmung bestätigt, dafs amorphes Selen bei dem Er-

(1) In der S. 300 angef. Abhandl. — (2) Jahresber. f. 1851, 318 f.

wärmen rasch unter Temperaturerhöhung in die krystallinische Modification übergeht; er fand, daß sich die Erscheinung am besten beobachten läßt, wenn man gröfsere Mengen Selen in einem Kolben schmilzt und bis über  $217^{\circ}$  erhitzt, dann rasch auf  $180$  bis  $190^{\circ}$  erkalten läßt und einige Zeit bei dieser Temperatur in einem Luftbade erhält, wo das Selen bald, unter Temperaturerhöhung um  $20^{\circ}$ , krystallinisch-körnig wird. Die auf diese Art erhaltene krystallinisch-körnige Modification ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich, während das rasch erkaltete Selen darin löslich ist. Wird das aus Schwefelkohlenstoff krystallisirte Selen in ein auf  $200^{\circ}$  erhitztes Luftbad gebracht, so schmelzen die Krystalle und bei raschem Erkalten entsteht eine glasige Masse; das krystallinisch-körnige Selen und das aus Selenkalium krystallisirte verändern sich bei  $200^{\circ}$  nicht (ersteres schmilzt nach Hittorf bei  $217^{\circ}$ ). Das in Schwefelkohlenstoff unlösliche Selen hat eine viel dunklere Farbe als das lösliche. Glasiges Selen blieb jahrelang aufbewahrt ganz unverändert. Amorphes Selen, durch Reduction der selenigen Säure mittelst schwefliger Säure erhalten, wird in Berührung mit Schwefelkohlenstoff im Verlauf einiger Wochen vollständig zu krystallinischem Selen, dessen Form sich nicht bestimmen liefs, welches aber vollständig in Schwefelkohlenstoff löslich ist. Glasiges Selen wird durch Berührung mit Schwefelkohlenstoff nicht zu krystallinischem umgewandelt; läßt man glasige Massen, durch Eingießen von geschmolzenem Selen in Wasser erhalten, wochenlang mit Schwefelkohlenstoff in einem verschlossenen Gefäße stehen, so löst sich Selen, und dieses scheidet sich wieder in glänzenden Krystallen ab. Nach Mitscherlich ist das krystallinisch-körnige Selen und das aus der Selenkalium- oder Selenatriumlösung krystallisirte identisch, und wesentlich verschieden von dem aus Schwefelkohlenstoff krystallisirten Selen; diese beiden Zustände verhalten sich wie die des Schwefels in der monoklinometrischen und in der rhombischen Modification.

Jod.

Hinsichtlich des Vorkommens des Jods im Regenwasser hat Luca (1) weitere Versuche beschrieben, die zu demselben negativen Resultate führten, wie die früher (2) von ihm angestellten. Besnou (3) bestritt die Verlässlichkeit der Versuche, welche im Regenwasser kein Jod ergaben, namentlich die der Versuche von Martin (4).

Ueber die Darstellung des Jods, namentlich über den Gehalt verschiedener Fucusarten an demselben, hat Penny (5) einige Mittheilungen gemacht. Ein Verfahren, Jod aus der Mutterlange des natürlich vorkommenden salpeters. Natrons darzustellen (das darin als jods. Salz enthaltene Jod soll mittelst schwefliger Säure ausgefällt werden), beschrieb Faure (6). Darby (7) widerspricht der Angabe von Bechi (8) u. a., daß das durch Kohle aufgenommene Jod derselben durch Alkohol nicht entzogen werde; dieses finde nur bei Anwendung von Holzkohle statt, welche unrein ist und Salze von Alkalien und alkalischen Erden enthält, auf welche das Jod einwirkt; mit Salzsäure ausgewaschene Holzkohle nehme bei dem Zusammenreiben mit  $\frac{1}{2}$  Jod dieses auf und gebe es nicht an Wasser, wohl aber an Alkohol ab.

Mitscherlich (9) hat die Krystallform des Jods, welche durch R. F. Marchand's (10) Messungen bereits als rhombisch erkannt und annähernd bestimmt war, genauer ermittelt, an Krystallen, welche die Anwendung des Reflexionsgoniometers zuliefen. Er erhielt das Jod in schönen Krystallen durch langsame Sublimation (in einem Sandbad von etwa 50°), oder durch Aussetzen einer Lösung von Jod in wässriger Jodwasserstoffsäure an die Luft; in kleinen Krystallen erhielt er es bei dem Verdunsten einer alkoholo-

(1) Cimento II, 204. — (2) Jahresber. f. 1854, 309. — (3) J. pharm. [3] XXVII, 14. — (4) Jahresber. f. 1853, 330. 708. — (5) Instit. 1855, 448. — (6) Chem. Gaz. 1855, 199; J. pr. Chem. LXVI, 379. — (7) Pharm. J. Trans. XV, 16. — (8) Jahresber. f. 1851, 320. — (9) In der S. 300 angef. Abhandl. — (10) Pogg. Ann. XXXI, 540.

lischen Lösung; auch durch Schmelzen und theilweises Erstarrenlassen kann man das Jod in Krystallen erhalten. An den von ihm untersuchten Krystallen herrschten meistens vor die Flächen P mit  $OP$  oder  $\infty P$ ; zahlreiche secundäre Flächen zeigten sich noch, meistens untergeordnet. Auch Marignac (1) untersuchte mittelst des Reflexionsgoniometers die Winkel an Jodkrystallen, welche sich aus wässriger Jodwasserstoffsäure an der Luft abgeschieden hatten; die Krystalle zeigten  $P.3P.OP.\infty P$ . Das Verhältniß der Nebenachsen a und b zur Hauptaxe c ist (die von Marignac gewählte Stellung der Krystalle ist hier angenommen):

Mitscherlich : a : b : c = 1 : 2,055 : 1,505

Marignac : a : b : c = 1 : 2,0586 : 1,5150

Die Neigung von P : P wurde gefunden :

	im makrodiagon.	im brachydiag.	im bas. Hauptschnitt
Mitscherlich .		135°52'	118°18'
Marignac . .	78°40'	135°52'	118°36'

Frémy (2) hat, in Fortsetzung seiner Versuche zur Isolirung des Fluors (3), weitere Mittheilungen gemacht über das Verhalten geschmolzener Fluormetalle unter dem Einfluß des electricischen Stroms. Da das Fluorcalcium nur schwierig schmilzt und dann den Platintiegel angreift, die leichter schmelzbaren Fluorverbindungen von Zinn, Blei und Silber nur schwierig rein darzustellen sind und auch bei der Electrolyse durch das sich ausscheidende Metall das Platingefäß bald durchlöchern, so versuchte Frémy, Fluorkalium durch die Electrolyse zu zerlegen. An einem in geschmolzenes Fluorkalium als positives Polende eintauchenden Platindraht (das negative Polende wurde durch das Platingefäß, eine tubulirte Retorte, gebildet) entwickelte sich, während der Platindraht durch die Bildung und Wie-

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 12. — (2) Compt. rend. XL, 966; Instit. 1855, 137; J. pharm. [8] XXVII, 401; J. pr. Chem. LXVI, 118. — (3) Jahresber. f. 1854, 313.



**Fluor.** derzersetzung von Fluorplatin zerfressen wurde, ein riechen-  
des, Wasser unter Bildung von Fluorwasserstoff zersetzendes,  
Jod aus Jodmetallen ausscheidendes Gas, welches Fremy  
für das isolirte Fluor hält. Kohle, als positives Polende  
an der Stelle des Platindrahts angewendet, zersplittert  
alsbald.

**Stickstoff.** Schönbein (1) hatte schon vor mehreren Jahren  
**Salpeter-  
säure.** sich dahin ausgesprochen, dafs das Ozon bei Gegenwart  
kräftiger Salzbasen den Stickstoff zu Salpetersäure oxydire.  
Luca (2) fand, dafs bei dreimonatlichem langsamem Ueber-  
leiten von feuchter (durch Berührung mit feuchtem Phos-  
phor) ozonisirter Luft (es wurden im Ganzen 7000 bis 8000  
Liter Luft angewendet) über Kalium und reines Kali sich  
salpeters. Kali in hinreichender Menge bildete, um aus der  
wässerigen Lösung sich in Krystallen abzuscheiden.

Cloëz (3) liefs Luft, welche durch eine Lösung von  
kohlens. Alkali, dann durch verdünnte Schwefelsäure, dann  
über mit Schwefelsäure befeuchteten Bimsstein geleitet war,  
lange Zeit (6 Monate) über verschiedene poröse Substanzen  
streichen; er fand erhebliche Salpetersäurebildung bei  
Stücken von Ziegelsteinen und von Bimsstein, die mit einer  
Lösung von kohlens. Kali befeuchtet waren; Spuren von  
Salpetersäurebildung bei Kreide, kalkigem Mergel, einem  
Gemenge von Kaolin und kohlens. Kalk; keine Salpetersäure-  
bildung bei gebrannten Knochen, die mit kohlens. Kali  
befeuchtet waren, und bei Thon.

**Atmosphäri-  
sche Luft.** R. D. Thomson (4) hat Untersuchungen veröffentlicht,  
welche er über die atmosphärische Luft während der Cholera-  
epidemie 1854 zu London und namentlich über die Luft  
aus Krankenzimmern angestellt hat. Wir müssen bezüglich  
der Resultate, welche hauptsächlich auf die Beimengungen

(1) Jahresber. f. 1851, 329. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLVI, 360;  
Compt. rend. XLI, 1251; Instit. 1856, 1; Cimento II, 287; J. pr. Chem.  
LXVII, 368. — (3) Compt. rend. XLI, 935; Chem. Centr. 1856, 12. —  
(4) Instit. 1855, 447.

von Organismen in der Luft gehen und einen Bestandtheil der Atmosphäre, welcher als zu der Verbreitung der Cholera in näherer Beziehung stehend zu betrachten wäre, nicht ergaben, auf die Abhandlung selbst verweisen.

Atmosphä-  
rische Luft.

Um das Ammoniakgas weniger feucht, als nach der gewöhnlichen Darstellungsweise, zu erhalten, so daß es mit mehr Sicherheit mittelst Kali vollständig entwässert werden könne, empfiehlt A. Vogel d. j. (1), concentrirtes wässriges Ammoniak mit festem Chlorcalcium zu sättigen und zu erwärmen, wo sich schon bei niedrigerer Temperatur ein von Wasserdampf freieres Gas entwickelt.

Ammoniak.

Grailich (2) machte Mittheilungen über eine eigenthümliche Form von Salmiakkrystallen, welche aus s. g. Gaswasser dargestellt waren; dieselben scheinen Zwillinge einer Combination  $2O2.\infty O$  zu sein, mit ähnlicher Verzerrung ausgebildet, wie dies Naumann (3) früher für Salmiakkrystalle, zu deren Darstellung gleichfalls Gaswasser das Rohmaterial abgegeben hatte, beschrieb.

Für die Eintheilung der Metalle in s. g. leichte und schwere war schon früher (4) als allgemeineres Unterscheidungsmerkmal betrachtet worden, daß die s. g. leichten Metalle specifisch leichter, die s. g. schweren specifisch schwerer sind, als ihre Oxyde. H. Ludwig (5) hat neuerdings vorgeschlagen, die Metalle in leichte und schwere auf diese Grundlage hin einzutheilen.

Metalle im  
Allge-  
meinen.

Bunsen und Matthiessen haben die Metallreduction auf electrolytischem Wege, für welche der erstere schon früher (6) die Anwendbarkeit und die Bedingungen des günstigsten Erfolges nachwies, weiter bearbeitet.

Metall-  
reduction  
durch  
Electrolyse.

(1) N. Rept. Pharm. IV, 244; J. pharm. [3] XXVIII, 486. — (2) Wien. Acad. Ber. XV, 270. — (3) Jahresber. f. 1850, 292. — (4) Vgl. Kopp in Pogg. Ann. XLVII, 147. — (5) Arch. Pharm. [2] LXXXII, 264; Pharm. Centr. 1855, 469. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1852, 362; f. 1854, 318 ff.

Metall-  
reduction  
durch  
Electrolyse.

Eine Mittheilung Matthiessen's (1) betrifft vorzugsweise die Reduction der Metalle der alkalischen Erden. — Bei der Electrolyse der geschmolzenen Chlorverbindungen des Calciums, Baryums und Strontiums, wobei zwei große Platten von Kohle als Polenden in die geschmolzene Masse eintauchten, zeigten sich an beiden Polenden Flämmchen, herrührend von der Verbrennung des in fein zertheiltem Zustande abgeschiedenen Erdmetalls, und der electrische Strom wurde bald durch eine am negativen Polende sich bildende Schichte von Oxyd unterbrochen; die erkaltete Masse enthielt keine Metallkügelchen. — Bessere Resultate wurden erhalten, als dem negativen Polende nur geringe Dimensionen (die eines dünnen Platin- oder Eisendrahts) gegeben wurden, um eine möglichst große Dichtigkeit des electrischen Stroms (2) zu erzielen. Taucht in das geschmolzene Chlormetall, gegenüber einer Kohlenplatte als positivem Polende, ein stricknadeldicker Draht als negatives Polende ein, so wird Metall reducirt, welches indefs meistens an die Oberfläche der geschmolzenen Masse emporsteigend verbrennt und nur schwierig in zusammenhängenden Stücken reiner erhalten werden kann. Das Emporsteigen des Metalls kann durch Anwendung eines Platindrahts als negativen Polendes verhütet werden, wo das reducirte Metall sich mit etwas Platin legirt, dadurch ein größeres spec. Gewicht erhält und untersinkt, und aus der erkalteten und zerschlagenen Masse in Gestalt großer Körner, doch verureinigt durch Platingehalt, ausgelesen werden kann. Ein anderes Verfahren ist, zwei Chloride in einem solchen Aequivalentverhältniß zusammen zu schmelzen, daß ein leichtflüssigeres Doppelchlorid entsteht, und bei der Electrolyse die Temperatur so zu reguliren, daß sich nur um

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 277; Chem. Soc. Qu. J. VIII, 27; Ann. ch. phys. [8] XLIV, 60; im Ausz. J. pr. Chem. LXV, 508; Pharm. Centr. 1855, 250; Chem. Gaz. 1855, 230; Arch. ph. nat. XXIX, 58; J. pharm. [8] XXVII, 475. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1854, 319.

den negativen Pol eine erstarrte Kruste an der Oberfläche der geschmolzenen Masse bildet, unter und in welcher sich das reducirte Metall ansammelt; nach Beendigung des Versuchs giebt diese Kruste bei dem Zerdrücken unter Steinöl das Metall als kleine Bleche und Blättchen. Ein drittes Verfahren beruht darauf, die Ausscheidung des Metalls unmittelbar unter der Oberfläche der geschmolzenen Chloride durch einen zugespitzten Eisendraht als negatives Polende zu bewirken, wo das Metall an der Oberfläche schwimmend und dem Eisendraht adhäreirend durch eine dünne Schichte geschmolzenen Chlorids vor der Oxydation so weit geschützt wird, daß es sich zu senfkorngroßen Massen ansammeln kann.

Metall-  
reduction  
durch  
Electrolyse.

Specielleres giebt Matthiessen bezüglich der Reduction des Calciums an. Ein Gemische von 2 Aeq. Chlorcalcium mit 1 Aeq. Chlorstrontium und Chlorammonium wurde bis zur Verflüchtigung des letzteren in einem hessischen Tiegel geschmolzen, ein als positives Polende dienender Eisencylinder in die geschmolzene Masse gestellt und in diesen eine vorher glühend gemachte enge Thonzelle eingesenkt, die mit derselben geschmolzenen Mischung gefüllt war, so daß letztere darin  $\frac{1}{4}$  bis 1 Zoll höher stand, als in dem Tiegel; in die in der Thonzelle enthaltene Masse wurde ein stricknadeldicker Eisendraht als negatives Polende eingeführt, die Temperatur so regulirt, daß nur in der Thonzelle sich oberflächlich eine erstarrte Kruste bildete, und der Strom von 6 Kohlezinkelementen eine halbe bis eine Stunde lang hindurchgeleitet. Man erhält hierbei viel reducirtes Calcium, doch wurden bei vielen Versuchen nur einmal einige erbsengroße geschmolzene Stücke dieses Metalls erhalten, während fast stets dasselbe sich in der erkalteten und zerschlagenen Masse als feines Pulver gleichsam eingesprengt fand. Bei dem Zerreiben dieser Masse unter kaltem starkem Alkohol lösen sich die Chloride, und das rückständige reducirte Metall oxydirt sich hierbei nur langsam, liefs sich indess seiner großen Oxydbarkeit

Metall-  
reduction  
durch  
Electrolyse.

wegen doch nicht für sich sammeln. — Als eine einfachere und sicherere Methode empfiehlt Matthiessen, den Strom durch die in einem kleinen Porcellantiegel befindliche geschmolzene Mischung von einem möglichst grossen Kohlenstück als positivem Polende zu einem nur 2 Linien langen Claviersaitendraht, welcher mit einem dickeren Drahte verbunden ist, als negativem Polende gehen zu lassen, und um den Draht herum sich eine kleine Kruste an der Oberfläche der Masse bilden zu lassen, den Draht sammt der anhängenden Kruste etwa alle 3 Minuten herauszunehmen und (unter Steinöl) das daran sitzende Metallkörnchen abzusondern.

Das Calcium hat die Farbe des Glockenmetalls oder des mit Silber legirten Goldes, zeigt frisch angefeilt ausgezeichneten Glanz, zeigt hakigen, etwas in's Körnige übergehenden Bruch, hat etwa die Härte des Kalkspaths, ist ausnehmend ductil, aber in ausgehämmerten Stücken spröde. In vollkommen trockener Luft erhält es sich tagelang ohne anzulaufen, in feuchter Luft überzieht es sich bald mit einer grauen Schichte und wird es allmählig zu Kalkhydrat. Auf Platinblech erhitzt schmilzt es in der Rothglühhitze und verbrennt es dann mit äusserst intensiver Lichtentwicklung. In trockenem Chlorgas wird das Calcium in der Kälte nur wenig angegriffen, aber bei dem Erhitzen verbrennt es darin (wie auch in Jod- oder Bromdampf) unter heftiger Feuererscheinung. In Berührung mit kochendem Schwefel verbindet es sich mit demselben unter starker Licht- und Wärmeentwicklung. In Phosphordampf wird es bei dem Glühen ohne Feuererscheinung zu Phosphorcalcium. Warmes Quecksilber bildet damit leicht ein weisses Amalgam. Mit Wasser in Berührung wird es unter heftiger Erhitzung und Wasserstoffentwicklung zu Kalkhydrat, durch verdünnte Mineralsäuren wird es noch rascher oxydirt (durch verdünnte Salpetersäure oft unter Entzündung des Metalls). In concentrirter Salpetersäure, selbst in erhitzter, bleibt es blank, und erst nahe bei dem Kochen tritt lebhaft

Oxydation ein. Calcium wird durch Natrium oder Kalium nicht aus seiner Chlorverbindung reducirt; bei der Electrolyse einer geschmolzenen Mischung von 1 Aeq. Chlorcalcium und 2 Aeq. Chlornatrium oder gleicher Aequivalente Chlorcalcium und Chlorkalium wird nur Alkalimetall, nicht aber Calcium reducirt; bei der Electrolyse solcher Mischungen nach dem für das Calcium zuletzt angegebenen Verfahren lassen sich erhebliche Mengen der Alkalimetalle reducirt erhalten.

In Beziehung auf Strontium und Magnesium fand Matthiessen (1) Folgendes. Ein kleiner Tiegel und eine darin befindliche Thonzelle werden mit wasserfreiem Chlorstrontium, welchem etwas Chlorammonium zugemischt ist, gefüllt, so daß die geschmolzene Masse in der Thonzelle höher steht als in dem Tiegel; die Thonzelle ist von einem als positives Polende dienendem Cylinder von Eisen umgeben, und in die Thonzelle taucht ein kurzer und sehr dünner Eisendraht, welcher an einem dickeren befestigt ist und sammt diesem, bis auf das unten hervorragende kurze Stück, von einer irdenen Pfeifenröhre umgeben ist; wird die Temperatur so regulirt, daß die in der Thonzelle enthaltene Masse oberflächlich eine erstarrte Kruste bildet, so scheidet sich das Strontium, in Stücken bis zu 0,5 Grm. Gewicht, unter derselben ab, ohne mit den Seitenwänden der Thonzelle in Berührung zu kommen (2). Die Farbe des Stron-

(1) Chem. Soc. Qu. J. VIII, 107; Ann. ch. phys. [8] XLV, 347. —

(2) Das Baryum läßt sich, wie Matthiessen später (Chem. Soc. Qu. J. VIII, 294) mittheilte, auf diese Art nicht in größeren Massen, sondern nur als ein fein zertheiltes Pulver erhalten, wohl weil es bei der Ausscheidung sofort auf die Thonerde und Kieselerde der Pfeifenröhre einwirkt und seine Kügelchen sich dabei mit einer Schichte von Baryt umkleiden, welche das Zusammenschmelzen hindert. Das pulverförmige Baryum ist gelb wie Calcium, zersetzt Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und oxydirt sich an der Luft rasch. Wird an der Stelle des Eisendrahts ein Platindraht als negatives Polende angewendet, so bildet sich eine gelbe spröde Legirung von Platin und Baryum, welche Wasser langsam zersetzt, wobei Platin fein zertheilt zurückbleibt.

Metall-  
reduction  
durch  
Electrolyse.

tiums ist der des Calciums ähnlich, nur etwas dunkler; das spec. Gewicht wurde = 2,504 und 2,580 gefunden. In Beziehung auf die Verbrennungserscheinungen verhält sich das Strontium ähnlich wie das Calcium. — Für das spec. Gewicht des Calciums wurde 1,584, 1,566 und 1,584 gefunden. — Magnesium läßt sich, ohne daß man vorher wasserfreies Chlormagnesium zu bereiten braucht, reducirt erhalten, indem man eine Mischung nahezu gleicher Gewichte von Chlorkalium und Chlormagnesium (genauer 4 MgCl auf 3 KCl; die Mischung wird erhalten, indem man einer Lösung von salzs. Magnesia eine dem Gehalt an Chlormagnesium entsprechende Menge Chlorkalium und etwas Chlorammonium zusetzt, und die trockene Masse schmilzt) der Electrolyse unterwirft; das Metall scheidet sich hier, specifisch schwerer als die geschmolzene Mischung, unten in derselben ab.

Bunsen (1) hat noch weiter folgende Resultate mitgetheilt, welche er mit Matthiessen namentlich bezüglich der Reduction des Lithiums erhielt. In Chlorlithium, welches man in einem dickwandigen Porcellantiegel über der Weingeistlampe schmelzend erhält und durch das man den durch 4 bis 6 Kohlezinkelemente gelieferten electrischen Strom von einer Kohlenspitze zu einem stricknadeldicken Eisendraht gehen läßt, scheidet sich an dem letzteren alsbald reducirtes Lithium ab; die sich bildende Metallkugel kann man, da sie durch eine Schichte geschmolzenen Chlorlithiums vor Oxydation geschützt bleibt, mittelst eines kleinen löffelförmigen Spatels sammt dem Eisendraht herausnehmen und unter Steinöl von dem Draht ablösen. An dem wieder in das Chlorlithium gebrachten Draht scheidet sich alsbald eine neue Menge Lithium ab, so daß man auch größere Mengen Chlorlithium in kurzer Zeit

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 107; im Ausz. J. pr. Chem. LXV, 123; Pharm. Centr. 1855, 382; Chem. Soc. Qu. J. VIII, 143; Ann. ch. phys. [3] XLV, 349; Arch. ph. nat. XXIX, 251; Sill. Am. J. [2] XX, 267.

reduciren kann. — Das Lithium ist silberweiß; auf der frischen Schnittfläche läuft es sofort gelblich an. Auf dem Probirstein gibt es einen grauen Strich (Calcium, Strontium und Baryum geben einen goldgelben, der des Baryums wird bei der Oxydation auf einen Augenblick kupferroth). In Beziehung auf zunehmende Härte folgen sich Natrium, Kalium, Lithium, Blei, Calcium, Strontium. Das Lithium ist sehr zähe und läßt sich zu feinem Drahte ausziehen; seine Festigkeit ist geringer als die des Bleies. Es läßt sich bei gewöhnlicher Temperatur durch Zusammenpressen schweißen. Es schmilzt bei 180° (Calcium, Strontium und Baryum erst in der Glühhitze) und ist bei Rothglühhitze noch nicht flüchtig. Sein spec. Gewicht wurde = 0,598 und 0,589 gefunden. Bei Anwendung von destillirtem Wasser als Erregerflüssigkeit folgen sich in der electrischen Spannungsreihe, in der Ordnung vom positivsten Metall zum negativeren: Kalium, Natrium, Lithium, Calcium, Strontium, Magnesium. Das Lithium oxydirt sich weniger leicht als Kalium und Natrium (Kalium giebt auf Papier einen weißlichgrauen, an der Luft zuerst verschwindenden Strich; Natrium einen mehr bläulichgrauen, sich etwas länger erhaltenden; Lithium einen bleigrauen, der Oxydation am längsten widerstehenden) und entzündet sich erst weit über 180°, wobei es ruhig unter intensiver Licht- und Wärmeentwicklung verbrennt. In Chlorgas, Sauerstoffgas, Bromdampf, Joddampf und auf kochendem Schwefel verbrennt das Lithium wie das Calcium und Strontium mit glänzendem weißem Lichte, ebenso in trockenem kohlen. Gas. Auf Wasser schwimmt und oxydirt sich das Lithium wie Natrium, ohne jedoch zu schmelzen; auf rauchender und gewöhnlicher Salpetersäure oxydirt es sich mit solcher Heftigkeit, daß es dabei oft schmilzt und sich entzündet. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen das Lithium (auch das Calcium und Strontium) unter stürmischer Gasentwicklung, concentrirte Schwefelsäure greift es in der Kälte nur langsam an. Kieselerde, Glas und Porcellan werden von Lithium

Metall-  
reduction  
durch  
Electrolyse.



Metall-  
reduction  
durch  
Electrolyse.

schon unter  $200^{\circ}$ , von Calcium und Strontium erst in der Glühhitze reducirt.

Nach einem von Balard (1) der Pariser Academie abgestatteten Bericht beruhen sowohl Junot's (2) Angaben über die Reduction des Wolframs, des Siliciums u. a., als auch ähnliche der Academie später von Barse mitgetheilte auf Täuschung, und die von Beiden unter der Bezeichnung *Argyrolith* in den Handel gebrachten, eine weisse Oberfläche zeigenden und angeblich mit metallischem Wolfram überzogenen metallischen Gegenstände sind nur schwach versilbert.

Legirungen.

C. Calvert und R. Johnson (3) haben eine Reihe von Versuchen über verschiedene Legirungen angestellt, welche sie für Verbindungen nach festen Verhältnissen halten. — *Legirungen von Eisen und Kalium*. Ein Gemenge von 12 Aeq. Eisen (Eisenfeile) und 8 Aeq. saurem weins. Kali gab, in einem Tiegel stark geglüht, eine Metallmasse, deren Zusammensetzung der Formel  $\text{Fe}_4\text{K}$  entsprach; diese Legirung hatte das Ansehen des Schmiedeeisens, liefs sich schmieden und schweißen, war außerordentlich hart, und oxydirte sich rasch an der Luft und im Wasser. Bei einem zweiten Versuche, wo Eisen und Weinstein in denselben Verhältnissen aber unter Zusatz von Holzkohlenpulver angewendet wurden, bildete sich eine in ihren Eigenschaften der vorhergehenden Legirung ähnliche Metallmasse, deren Zusammensetzung indessen der Formel  $\text{Fe}_6\text{K}$  entsprach. Ein Versuch, eine ähnliche Legirung durch Erhitzen von 437 Th. Eisen und 324 Th. kohlens. Kali hervorzubringen, blieb erfolglos. — *Legirungen von Eisen und Aluminium*. Bei zweistündigem Weissglühen von 3 Aeq. Chloraluminium, 40 Aeq. Eisenfeile und 8 Aeq. Kalk wurde eine Metall-

(1) Compt. rend. XLI, 1069; Instit. 1855, 452. Erläuterungen von Barse Compt. rend. XLII, 241. — (2) Jahresber. f. 1853, 335. — (3) Ann. ch. phys. [8] XLV, 454; Phil. Mag. [4] X, 240; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 282; im Ausz. Compt. rend. XLI, 529; Instit. 1855, 348; Pharm. Centr. 1855, 765; J. pr. Chem. LXVII, 212.

masse erhalten, deren Zusammensetzung (88 pC. Eisen und 12 pC. Aluminium) annähernd  $\text{Fe}_4\text{Al}$  war; dieselbe war sehr hart, liefs sich schmieden und schweißen, rostete an feuchter Luft. Aus demselben Gemenge wurde bei Zusatz von Kohlenpulver im Eisenfeuer eine Legirung von ähnlichen Eigenschaften erhalten, welche 87,9 pC. Aluminium und 12,1 Eisen enthalten habe (?); in der aus Chlorcalcium und Kohle bestehenden schlackigen Masse fanden sich viele silberweisse, äufserst harte, an feuchter Luft und selbst bei Einwirkung salpetriger Dämpfe nicht rostende Metallkugeln, von der Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{Fe}_3$ , bei deren Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure das Eisen sich löste und das Aluminium zurückblieb. — *Legirungen von Kupfer und Aluminium.* Ein inniges Gemenge von 20 Aeq. Kupfer, 8 Aeq. Chloraluminium und 10 Aeq. Kalk gab nach einstündigem starkem Erhitzen unten im Tiegel eine geschmolzene Masse und darüber Kupferchlorür, und in dieser Masse kleine Kugeln von der Zusammensetzung  $\text{Cu}_2\text{Al}$ ; bei dem Erhitzen von 20 Aeq. Kupfer mit 8 Aeq. Chloraluminium ohne Zusatz von Kalk wurde eine Legirung erhalten, deren Zusammensetzung nahezu  $\text{Cu}_2\text{Al}$  war. — *Legirungen von Eisen und Zink.* Die Masse, welche sich in einem aus Zink und Zinn (nebst Blei, als der Verunreinigung dieser Metalle) bestehenden, zur Darstellung von s. g. galvanisirtem Eisen dienenden Bade absetzte, fanden Calvert und Johnson der Formel  $\text{FeZn}_{11}$ , entsprechend zusammengesetzt; sie hatte krystallinisches Gefüge, war sehr hart und schwer schmelzbar. Aus der dieses Bad bildenden geschmolzenen Masse, die ein großes, 2½ Fufs (engl.) tiefes Gefäß füllte, entnahmen sie Proben von der Oberfläche (A), aus der Mitte (B) und aus der untersten Schichte (C), und sie fanden die procentische Zusammensetzung :

	A	B	C
Zink . .	81,48	87,72	90,04
Zinn . .	13,60	10,08	8,64
Blei . .	4,72	2,25	1,32

Legirungen.

Bezüglich der Legirungen  $\text{Zn}_6\text{SnCu}$ ,  $\text{Zn}_{10}\text{SnPbCu}$ ,  $\text{Zn}_{20}\text{Sn}_2\text{PbCu}$ , welche Calvert und Johnson durch das Zusammenschmelzen der Bestandtheile in den entsprechenden Verhältnissen erhielten, geben sie nur die Zusammensetzung an. Von anderen *Kupferlegirungen* erwähnen sie in derselben Weise  $\text{Cu}_4\text{Zn}_3$ ,  $\text{Cu}_{10}\text{ZnSn}$ ,  $\text{Cu}_{18}\text{ZnSn}$ ; sie heben hervor, daß diese Legirungen von concentrirter Salzsäure, Schwefelsäure von 1,6 spec. Gew. und Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. nur wenig (von der Schwefelsäure gar nicht) angegriffen werden, und glauben gerade hierin eine Stütze für die Betrachtungsweise zu finden, daß die Metalle in diesen Legirungen nach festen Verhältnissen chemisch verbunden und nicht lediglich gemischt enthalten seien.

Oxyde im Allgemeinen.

H. Rose hat Untersuchungen veröffentlicht über die verschiedenen Methoden, die Stärke der basischen Eigenschaften der Oxyde zu ermitteln.

In einer ersten Abtheilung (1) dieser Untersuchungen handelt Rose über das Verhalten der verschiedenen Basen gegen Lösungen ammoniakalischer Salze und namentlich gegen die Lösung von Chlorammonium. Er ist überzeugt, daß durch kein Mittel die schwach- oder stark-basische Eigenschaft der verschiedenen Metalloxyde so sicher erkannt werden kann, als durch die Behandlung derselben mit Lösungen geruchloser ammoniakalischer Salze, und namentlich mit einer Chlorammoniumlösung. Alle metallischen Basen von der atomistischen Zusammensetzung  $\text{R}_2\text{O}$  und  $\text{RO}$  zersetzen die Lösung des Chlorammoniums, entwickeln daraus Ammoniak und lösen sich auf, wenn ihre Chlorverbindungen löslich in Wasser sind. Selbst diejenigen Basen, welchen zwar unstreitig die Zusammensetzung  $\text{RO}$  zukommt, die aber doch schon zu den schwächeren gehören und durch kohlen. Baryt, bisweilen auch selbst

(1) Pogg. Ann. XCVI, 195. 436; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1855, 383; J. pr. Chem. LXV, 317; Pharm. Centr. 1855, 612.

durch Wasser aus den Lösungen ihrer Salze bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschieden werden können, sind fähig, bei dem Erhitzen mit einer Chlorammoniumlösung dieselbe zu zersetzen und sich aufzulösen. Dagegen sind die Basen von der atomistischen Zusammensetzung  $R_2O_3$ , sowie die, welche noch mehr Sauerstoffatome enthalten, nicht im Stande, selbst bei langem Kochen mit einer Chlorammoniumlösung dieselbe zu zersetzen, und Rose glaubt, daß durch das Verhalten der verschiedenen Oxyde gegen diese Lösung die atomistische Zusammensetzung der Basen am besten festgestellt werden könne. Er statuirt indess selbst eine Ausnahme von dieser Regel, sofern er für die Beryllerde, welche die Chlorammoniumlösung zersetzen und sich auflösen kann, die Formel  $Be_3O_3$ , doch für die richtigere hält (vgl. bei Beryllerde). Oxyde im Allgemeinen.

In einer zweiten Abtheilung (1) seiner Untersuchungen zeigt Rose, daß — während vermittelt des kohlen. Baryts oder anderer schwach basisch wirkender Substanzen, besonders aber vermittelt Chlorammoniumlösung, die verschiedenen Oxyde hinsichtlich ihrer stark- oder schwach-basischen Eigenschaften nur in zwei Abtheilungen gebracht werden — sich vermittelt Quecksilberchloridlösung drei Abtheilungen von Basen aufstellen lassen, und daß man hierbei den Vortheil hat, sogleich durch die Farbe des dabei entstehenden Niederschlags zu erkennen, zu welcher von den drei Abtheilungen die mittelst Quecksilberchloridlösung geprüfte Base gehört. — Zu der ersten Abtheilung gehören die starken Basen, welche im Ueberschuß zu einer Quecksilberchloridlösung gesetzt schon bei gewöhnlicher Temperatur einen gelben Niederschlag von reinem Quecksilberoxyd hervorbringen. Es sind dies namentlich nur die Hydrate des Kalis, Natrons, Lithions, Baryts, Strontians und Kalks, sowie die Lösungen der kiesels. Alkalien. —

(1) Pogg. Ann. XCVI, 550; im Auss. Berl. Acad. Ber. 1855, 579; J. pr. Chem. LXVI, 191; Pharm. Centr. 1855, 735; Instit. 1856, 111.

Oxyde im  
Allgemeinen.

Zu der zweiten Abtheilung gehören die minder starken Basen oder starke Basen, deren stark-basische Eigenschaften durch die Verbindung mit einer schwachen Säure in etwas abgestumpft sind. Sie geben in der Quecksilberchloridlösung einen Niederschlag von rothbrauner Farbe, der aus einer Verbindung von Quecksilberoxyd mit Quecksilberchlorid besteht, in welcher selbst durch einen Ueberschuss der Base bei gewöhnlicher Temperatur das Chlorid nicht in Oxyd verwandelt werden kann. Mittelst der Quecksilberchloridlösung kann man daher auch die Stärke mancher schwachen Säure prüfen, deren Verbindung mit einer starken Base diese in eine andere Abtheilung bringt, als wohin sie im reinen Zustande gehört. In diese zweite Abtheilung gehören die einfach-kohlens. Alkalien, das andert-halbfach-kohlens. Natron, die einfach- und die zweifach-bors. Alkalien, die bors. Salze der alkalischen Erden, die Magnesia, das Magnesiahydrat, die Verbindungen der kohlens. Magnesia mit Magnesiahydrat, die künstlich dargestellte wasserhaltige einfach-kohlens. Magnesia, das Silberoxyd und das kohlens. Silberoxyd (doch betrachtet es Rose als schwierig zu entscheiden, ob das Silberoxyd zur ersten oder zur zweiten Abtheilung zu rechnen sei), ferner gewissermaßen einige phosphors. und pyrophosphors. Alkalien. — Zu der dritten Abtheilung gehören die vielen Basen, welche die Quecksilberchloridlösung nicht zersetzen; dahin gehören auch die zweifach-kohlens. Alkalien und die kohlens. Salze der alkalischen Erden. Rose schließt, die Kohlensäure müsse auf nassem Wege als stärkere Säure wirken, als die Borsäure, da nicht nur die zweifach-bors. Alkalien, sondern auch die einfach- und die zweifach-bors. Salze der alkalischen Erden die Quecksilberchloridlösung zersetzen; die Kohlensäure und die Borsäure sind auf nassem Wege stärkere Säuren als die Kieselsäure, deren Verbindungen mit Alkalien sich gegen Quecksilberchloridlösung wie wässrige Alkalien verhalten. Zu der dritten Abtheilung rechnet Rose auch die natürlich vorkommende wasserfreie einfach-kohlens. Magnesia.

Rochleder (1) hat, anknüpfend an seine früheren Betrachtungen (2) über Säuren und Basen, seine Ansichten über die Oxyde  $R_2O_3$  mitgetheilt. Er glaubt, daß diese als dreisäurige Basen 3 At. Sauerstoff außerhalb des Radicals enthalten, als einbasische Säuren aber 1 At. Sauerstoff und dann die Constitution  $(R_2O_3)O$  haben. So unterscheidet er z. B. basische Thonerde  $Al_2O_3$ , deren Hydrat  $Al_2O_3 + 3HO$  ist, von saurer Thonerde  $(Al_2O_3)O$ , deren Hydrat  $(Al_2O_3)O + HO$  ist, und sucht in dem verschiedenen Verhalten dieser Hydrate gegen Säuren eine Stütze für seine Ansicht. In ähnlicher Weise urtheilt er über die anderen, der Thonerde analogen Oxyde  $R_2O_3$ .

Oxyde im Allgemeinen.

C. Graf (3) und E. Riegel (4) erhielten bei der Darstellung von Aetzkali nach dem von Wöhler (5) angegebenen Verfahren das Präparat nicht rein von salpetriger und Salpetersäure. Nach Geuther (6) läßt sich indessen allerdings nach diesem Verfahren ein von salpeters. und salpetrigs. Kali vollkommen freies Kalihydrat erhalten.

Kalium.  
Kali.

Zur Darstellung von reinem *kohlens. Kali* aus Weinstein empfiehlt Bloch (7), den Weinstein mit einer äquivalenten Gewichtsmenge Kreide zu kochen, die von dem weins. Kalk abfiltrirte Lösung von neutralem weins. Kalk nach dem Ansäuern mit einigen Tropfen Salpetersäure durch etwas salpeters. Silberoxyd von Chlor zu befreien, die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit in einem eisernen Kessel zur Trockene abzudampfen und den Rückstand zu glühen, die glühende Masse mit etwas Wasser zu besprengen, um das gebildete Cyankalium zu zerstören, dann auszulaugen und den Auszug zur Trockene einzudampfen. Dieses Verfahren soll dadurch, daß man die im weins. Kalk ent-

Kalialaue.

(1) Wien. Acad. Ber. XV, 364; Pharm. Centr. 1855, 401; Chem. Gaz. 1855, 291. — (2) Jahresber. f. 1854, 374. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 65. — (4) N. Jahrb. Pharm. III, 261. — (5) Jahresber. f. 1853, 336. — (6) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 223. — (7) Compt. rend. XL, 364; J. pr. Chem. LXIV, 319.

**Kalialisir.** haltene Weinsäure noch gewinnen kann, ein öconomisches sein. — Nach Wicke (1) enthält der nach dem Verpuffen von 1 Th. gepulvertem Weinstein und  $\frac{1}{4}$  Th. Salpeter bleibende Rückstand nicht so viel Cyankalium, daß der Cyangehalt in Form von Berlinerblau nachgewiesen werden könnte, aber er enthält cyans. Kali, das mittelst heißen Weingeistes ausgezogen werden kann, und welches die Ammoniakentwicklung bei dem Besprengen des Rückstandes mit Wasser und das Auftreten eines stechenden und durchdringenden Geruchs bei dem Uebergießen desselben mit Salzsäure verursacht. — Riegel (2) empfiehlt zur Darstellung von reinem kohlens. Kali, Holzkohle durch längeres Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser, dann durch Auskochen mit reinem Wasser, Trocknen und Glühen zu reinigen, Salpeter durch Umkrystallisiren, dann durch Befeuchten mit  $\frac{1}{4}$  reiner Salpetersäure und wenig Wasser und Eindampfen unter Umrühren von Chlor zu befreien, ein inniges Gemenge von 3 Th. des gereinigten Salpeters und 2 Th. gereinigter Kohle nach und nach in einen glühenden eisernen Tiegel einzutragen, dann noch  $\frac{1}{4}$  Stunde zu glühen, und die Masse nach dem Erkalten auszulaugen. Zinkeisen (3) nimmt auf 10 Th. gereinigten Salpeter 3 Th. fein gepulverte, vorher mit verdünnter Salzsäure und Wasser ausgewaschene Kohle.

Penny (4) hat Mittheilungen gemacht über ein eigenthümlich plattenförmig sich ausscheidendes, hauptsächlich aus *einfach-schwefels. Kali* bestehendes Product, welches bei der technischen Verwerthung des Kelps zu Glasgow gewonnen und dort als *Plate-sulphate of Potash* bezeichnet wird. Es setzt sich aus dem wässerigen Auszug des Kelps, wenn dieser bis zur beginnenden Ausscheidung von Salz concentrirt wurde, bei dem Abkühlen ab (manchmal wird

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 43; J. pr. Chem. LXV, 128. — (2) N. Jahrb. Pharm. III, 263. — (3) Zeitschr. Pharm. 1856, 65. — (4) Phil. Mag. [4] X, 401; im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 216; Chem. Centr. 1856, 10; J. pharm. [3] XXIX, 396.

es auch so dargestellt, daß man durch Concentriren von Kelpplauge eine körnige Krystallmasse, deren Gehalt zwischen 32 und 65 pC. an schwefels. Kali wechselt, sich abscheiden läßt, diese Salzmasse in schwächerer Kelpplauge löst, und die Flüssigkeit nach dem richtigen Concentriren erkalten läßt); über die ausgeschiedene Salzmasse bringt man wiederholt neue Mengen warm gesättigter Lauge, wodurch Salzkuchen von immer zunehmender Dicke erhalten werden. Bei dem Auskrystallisiren dieses Salzes, namentlich wenn die Temperatur der Flüssigkeit unter  $38^{\circ}$  gesunken ist, findet lebhaft Lichtentwicklung statt, welche durch Reiben des ausgeschiedenen Salzes in der Flüssigkeit, Zerbrechen der oberflächlich gebildeten Salzkrusten, Berührung warm gesättigter Flüssigkeit mit einer bereits erkalteten Krystallmasse u. a. noch gesteigert werden kann. Bei dem Umkrystallisiren des Salzes findet keine Lichtentwicklung statt. Bei fractionirter Krystallisation scheidet sich das plattenförmige Salz häufig unverändert wieder ab, theilweise wird es aber zu schwefels. Kali (in den ersten) und schwefels. Natron (in den letzten Krystallisationen es begleitend) zerlegt. Für die Zusammensetzung des plattenförmigen Salzes nimmt Penny nach vielen, aber nicht nach den Einzelresultaten mitgetheilten Analysen die Formel  $3(\text{KO}, \text{SO}_3) + \text{NaO}, \text{SO}_3$  an. Dieses Salz fand er leichter schmelzbar als das reine schwefels. Kali, auch leichter löslich in Wasser (100 Th. Wasser lösen davon bei  $103^{\circ}$  40,8 Th.); sein spec. Gewicht fand er = 2,668 für fein gepulverte Krystalle, 2,671 nach dem Schmelzen (für reines schwefels. Kali fand er 2,644 für fein gepulverte Krystalle, 2,657 nach dem Schmelzen). — Es ist zu bedauern, daß Penny Nichts über die Krystallform dieses Salzes angegeben hat, welche vielleicht mit der des rhomboëdrischen schwefels. Kalis (tafelförmigen Combinationen) übereinstimmt, das, auch in einer Kelp-Fabrik zu Glasgow erhalten, von Mitscherlich (1) untersucht wurde.

(1) Pogg. Ann. LVIII, 468.



Kalium.

Bei dem Erkalten einer einen großen Ueberschuss von Schwefelsäure enthaltenden Lösung von schwefels. Kali erhielt Marignac (1) das *zweifach-schwefels. Kali*  $\text{KO}, \text{SO}_3 + \text{HO}, \text{SO}_3$  in (durch Vorherrschen von  $\text{OP}$ ) tafelförmigen Krystallen, einer rhombischen Combination  $\text{OP} \cdot \text{P} \cdot \bar{\text{P}} \infty \cdot \frac{1}{2} \bar{\text{P}} \infty$ . Es ist  $\text{P} : \text{P}$  im makrodiagonalen Hauptschnitt  $= 88^\circ 12'$ , im brachydiagonalen  $= 103^\circ 18'$ ,  $\text{OP} : \text{P} = 108^\circ 38'$ ,  $\text{OP} : \bar{\text{P}} \infty = 113^\circ 59'$ ,  $\text{OP} : \frac{1}{2} \bar{\text{P}} \infty = 131^\circ 40'$ .

Zur Darstellung des *salpetrigs. Kali's* empfiehlt A. Stromeyer (2), in einer eisernen Pfanne 1 Th. Salpeter zu schmelzen und 2 Th. Blei unter stetem Umrühren zuzusetzen, wo sich das Blei schon bei dunkler Glühhitze oxydirt, dann die Hitze zum sichtbaren Glühen zu steigern (hierbei tritt oft eine, bei Operation mit weniger als  $\frac{1}{2}$  Pfund Salpeter indessen gefahrlose, Feuererscheinung ein), um die Oxydation des Bleies zu vollenden, die erkaltete Masse mit Wasser auszuziehen, aus der Flüssigkeit einen geringen Gehalt an Bleioxyd mittelst Kohlensäure und das dann noch gelöst bleibende Bleioxyd durch etwas Schwefelammonium zu fällen, zur Trockene einzudampfen und den Rückstand, zur Zerstörung von etwa gebildetem unterschwefligs. Kali, bis zum Schmelzen zu erhitzen. Salpetrigs. Natron lasse sich ebenso darstellen.

A. Vogel d. j. (3) hat Untersuchungen angestellt über die Zersetzung salpeters. Salze, namentlich des *salpeters. Kali's*, durch Kohle; die Schlusfolgerungen, zu welchen er gelangt, sind folgende. Die Oxydation des mit salpeters. Kali gemischten Kohlenstoffs geht vollständig und ohne Feuererscheinung vor sich bei einer Temperatur, welche die des schmelzenden salpeters. Kali's kaum übersteigt; hierbei oxydirt sich der Kohlenstoff nur zu Kohlensäure,

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 83. — (2) Ann. Ch. Pharm. **XCVI**, 330. — (3) Aus d. Abhandl. d. Academie zu München in N. Jahrb. Pharm. **IV**, 1.

nie zu Kohlenoxydgas, und die Salpetersäure wird je nach Kalksalze.  
den Umständen zu Stickgas, Stickoxyd und salpetriger  
Säure zersetzt. Je nach den Temperaturverhältnissen und  
den relativen Mengen des Kohlenstoffs und des salpeters.  
Kali's befindet sich das Kali nach dem Zersetzungsproceß  
als salpetrigs. und kohlens. Kali, begleitet von unzersetztem  
salpeters. Kali, als Gemenge dieser drei Salze im Rückstand.  
Die vor sich gehenden Zersetzungen erläutert Vogel durch  
folgende Gleichungen: wenn im Rückstand salpetrigs. Kali  
ist:  $\text{KO}, \text{NO}_2 + \text{C} = \text{KO}, \text{NO}_2 + \text{CO}_2$ ; wenn im Rückstand  
kohlens. Kali ist und das Gasgemenge aus Kohlensäure und  
Stickgas besteht:  $2(\text{KO}, \text{NO}_2) + 5\text{C} = 2(\text{KO}, \text{CO}_2) + 3\text{CO}_2 + 2\text{N}$ ; wenn im Rückstand kohlens. Kali ist und  
das Gasgemenge aus Kohlensäure und Stickoxyd besteht:  
 $2(\text{KO}, \text{NO}_2) + 3\text{C} = 2(\text{KO}, \text{CO}_2) + \text{CO}_2 + 2\text{NO}_2$ ; der  
letztere Proceß trete nur untergeordnet in Begleitung des  
vorhergehenden und nicht selbstständig auf. — Kohlenoxyd-  
gas wirkt nicht zersetzend auf schmelzendes salpeters. Kali,  
oxydirt sich hingegen im Entstehungszustande in einem  
Gemenge aus oxals. und salpeters. Kali zu Kohlensäure  
schon bei einer Temperatur, bei welcher das oxals. Kali  
für sich noch beständig ist. — Zur Darstellung chemisch  
reinen salpetrigs. Kali's ist es dem bisherigen Verfahren,  
das salpeters. Kali für sich zu glühen, vorzuziehen, das  
schmelzende salpeters. Kali durch Zusatz von Kohle zu  
reduciren. — Zur Auffindung von geringen Mengen von  
Kohle durch Bildung von kohlens. Kali mittelst Schmelzen  
mit salpeters. Kali ist ein Ueberschuß des letzteren zu ver-  
meiden, da sich bei einem solchen Ueberschusse kein  
kohlens., sondern nur salpetrigs. Kali bildet.

Ueber eine eigenthümliche Efflorescenz von *Ohlorkalium*,  
aus einer durch unvollkommenes Schmelzen von Kieselerde  
mit kohlens. Kali erhaltenen und mit Salzsäure behandelten  
Masse, hat Warrington (1) Mittheilung gemacht; das

(1) Chem. Soc. Qu. J. VIII, 30; J. pr. Chem. LXV, 251.

reine Chlorkalium bildete Büschel dünner Fäden, welche unter dem Microscop betrachtet aus vielen auf einander gesetzten Würfeln bestanden.

Natrium.  
Natronsalz.

Nach Payen (1) hat das *kohlens. Natron* ein Maximum der Löslichkeit bei 36°; 100 Th. Wasser lösen bei 14° 60,4, bei 36° 833, bei 104° (dem Kochpunct der gesättigten Lösung) 445 Th.  $\text{NaO}$ ,  $\text{CO}_2 + 10\text{HO}$ . Loewel (2) hat darauf aufmerksam gemacht, daß dieses Resultat von ihm bereits gefunden worden war (3). — Später hat Loewel (4) noch Folgendes mitgetheilt. Die Abnahme der Löslichkeit des kohlens. Natrons bei steigender Temperatur über 38° beruht darauf, daß es alsdann in dem Wasser als  $\text{NaO}$ ,  $\text{CO}_2 + \text{HO}$  aufgelöst ist; dieses Salz, welches sich bei dem Einkochen einer bei 104° gesättigten Lösung abscheidet, ist in kaltem Wasser löslicher als in heißem, und bei dem Abkühlen in einem verschlossenen Gefäße löst die Lösung die Krystalle wieder auf, die sich während des Einkochens abgeschieden hatten, und zwar in immer zunehmender Menge selbst noch bei Temperaturen, welche unter 38° herabgesunken sind; in einer solchen Lösung können bei 15 bis 20° auf 100 Th. Wasser 52,4 Th. wasserfreies kohlens. Natron (oder etwa 1290 Th.  $\text{NaO}$ ,  $\text{CO}_2 + 10\text{HO}$ ) enthalten sein. Es ist indeß schwierig, eine solche Lösung so weit abzukühlen, ohne daß ein anderes Hydrat des kohlens. Natrons in ihr entsteht, welches eine andere Löslichkeit hat. Diese anderen Hydrate,  $\text{NaO}$ ,  $\text{CO}_2 + 10\text{HO}$  und die zwei Modificationen von  $\text{NaO}$ ,  $\text{CO}_2 + 7\text{HO}$ , welche Loewel beschrieben (5), haben sämmtlich eine mit (von 0 bis 34°) wachsender Temperatur zunehmende Löslichkeit, aber über 34° scheinen sie alle in das Hydrat  $\text{NaO}$ ,  $\text{CO}_2 + \text{HO}$  überzugehen, und darauf, daß dieses nun eine abnehmende Löslichkeit besitzt, beruht das Auftreten eines Maximums der Löslichkeit.

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIII, 288; J. pharm. [3] XXVII, 288; Ann. Ch. Pharm. XCIV, 128; Pharm. Centr. 1855, 272. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLIII, 488. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 383. — (4) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 827. — (5) Jahresber. f. 1851, 382 f.

Rammelsberg (1) fand für die Zusammensetzung *Natronsalze*. monoklinometrischer Krystalle von *schweflign. Natron*, deren Form er untersuchte (2),  $\text{NaO}, \text{SO}_3 + 6\text{HO}$ ; frühere Analysen (3) hatten ihm in diesem Salz 7 Aeq. Wasser ergeben.

Briegleb (4) hat Untersuchungen angestellt über die Einwirkung des *phosphors.* und des *arsens. Natrons* auf Flussspath in der Glühhitze.

Die Untersuchung wurde zunächst ausgeführt zur Entscheidung der Frage, ob sich nicht durch die Einwirkung von phosphors. Natron auf Fluorcalcium Fluornatrium mit Vortheil darstellen lasse. Um 3 NaO, PO<sub>5</sub> auf 3 CaFl einwirken zu lassen, wo die Bildung von 3 CaO, PO<sub>5</sub> und 3 NaFl möglich wäre, wurden 1 Aeq. 2 NaO, PO<sub>5</sub>, 1 NaO, CO<sub>2</sub> und 3 CaFl in einem hessischen Tiegel bis zum Austreiben der Kohlensäure und Bildung von 3 NaO, PO<sub>5</sub> vorsichtig erhitzt, dann die Temperatur zur Rothglühhitze gesteigert und die geschmolzene Masse gut umgerührt; die ausgegossene Masse war nach dem Erkalten krystallinisch, veränderte sich nicht an der Luft, enthielt (namentlich in dem zuletzt ausgegossenen Theil) kleine Krystallnadeln von Apatit (5). Bei dem Auskochen der fein gepulverten Masse mit Wasser löste sich nur wenig; die alkalisch reagirende Lösung enthielt phosphors. Natron und Fluornatrium, das sich bei dem Abdampfen in krystallinischen Rinden absetzte und durch wiederholtes Schütteln mit Wasser, Auflösen durch längeres Behandeln mit Wasser, Abscheiden durch Verdampfen des meisten Wassers und nochmaliges Auswaschen mit Wasser rein erhalten wurde. Die Ausbeute an reinem Fluornatrium nach diesem langwierigen Verfahren war indessen nur gering. Kein besserer Erfolg wurde erzielt bei Anwendung eines

(1) In der S. 15 angef. Abhandl. — (2) Krystallographische Chemie, 67. — (3) Pogg. Ann. LXVII, 246. — (4) Ueber die Einwirkung des phosphors. Natrons auf Flussspath in der Glühhitze (Dissertation), Göttingen 1855; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 95; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 157. — (5) Ueber die Bildung von Apatit unter diesen Umständen vgl. Jahresber. f. 1852, 10.

**Natronsalze.** Gemenges in den Verhältnissen 1 Aeq.  $\text{CaO}$ , 2 Aeq.  $\text{CaF}$  und 1 Aeq.  $2\text{NaO}$ ,  $\text{PO}_5$ , oder wenn der Flußspath auch in etwas größerer Menge angewendet wurde. — Wenig Fluorkalium wurde auch nur aus der Masse erhalten, die durch Zusammenschmelzen von phosphors. Kali und Fluorcalcium dargestellt war.

Dafs bei den Schmelzungen von phosphors. Natron mit Fluorcalcium in den angegebenen Verhältnissen nur ein Theil des letzteren zersetzt wird, beruht auf der Bildung eines eigenthümlichen Doppelsalzes  $3\text{NaO}$ ,  $\text{PO}_5 + \text{NaF}$ , welches bei dem Glühen mit überschüssigem Fluorcalcium nicht zersetzt wird. Dieses Doppelsalz kann krystallisirt erhalten werden, wenn man die geschmolzene Masse nach dem Pulvern, statt sie mit Wasser anzukochen, mit mäßig warmem Wasser längere Zeit digerirt, und das Filtrat dann im Wasserbade concentrirt; aus dieser Flüssigkeit krystallisiren wasserklare harte Reguläroctaëder (mit untergeordnet auftretenden Flächen von  $\infty\text{O}\infty$  und  $\infty\text{O}$ ), von 2,2165 spec. Gew. bei  $25^\circ$  und der Zusammensetzung  $3\text{NaO}$ ,  $\text{PO}_5 + \text{NaF} + 24\text{HO}$ . 1 Th. krystallisirtes Doppelsalz braucht bei  $25^\circ$  8,31 Th. Wasser zur Lösung (die Lösung hat das spec. Gewicht 1,0329), bei  $70^\circ$  1,74 Th. Wasser (spec. Gewicht der Lösung 1,1091). Bei dem Concentriren der Lösung durch Einkochen derselben scheidet sich Fluornatrium aus. — Für die Darstellung dieses Doppelsalzes schmilzt man am besten ein Gemenge von  $2\frac{1}{2}$  Gewichtsth.  $\text{NaO}$ ,  $\text{CO}_5$ , 4 Th.  $2\text{NaO}$ ,  $\text{PO}_5$  und 1 Th.  $\text{CaF}$ , und digerirt die geschmolzene Masse mit Wasser; man erhält es auch bei mehrtägigem Digeriren von fein gepulvertem Kryolith ( $3\text{NaF} + \text{Al}_2\text{F}_6$ ) mit einer Lösung von phosphors. Natron und Aetznatron, und freiwilliges Verdunsten der Lösung (diese enthält auch Thonerde, von welcher die Krystalle des Doppelsalzes durch Umkrystallisiren zu befreien sind); es entsteht auch bei dem Mischen der Lösung von Fluornatrium mit einer Lösung von gewöhnlichem phosphors. Natron und Aetznatron (bei Anwendung concentrirter Lö-

sungen scheidet sich das Doppelsalz sofort in kleinen Kry- Natriumsalze.  
 stallen aus). — Es gelang nicht, diesem Doppelsalz ent-  
 sprechende Verbindungen darzustellen, in welchen das  
 Natrium durch Kalium oder Ammonium, oder das Fluor  
 durch Chlor ersetzt wäre.

Eine entsprechende Verbindung von arsens. Natron  
 liefs sich indessen leicht erhalten durch Einwirkung von  
 arsens. Natron auf Flusspath. Briegleb fand es am zweck-  
 mässigsten, die Darstellung des arsens. Natrons  $3 \text{ NaO}, \text{AsO}_5$   
 und die Einwirkung desselben auf den Flusspath in Eine  
 Operation zu vereinigen, nämlich ein trockenes Gemenge  
 von 1 Gewichtsth. Flusspath, 1 Th. arseniger Säure, 4 Th.  
 kohlens. Natrons und 3 Th. salpeters. Natrons nach und  
 nach in einen rothglühenden hessischen Tiegel zu bringen  
 und zuletzt die ganze Masse bis zum vollständigen Schmel-  
 zen stärker zu erhitzen (bei Ausführung der Operation in  
 einem gut ziehenden Windofen schaden die hierbei auf-  
 tretenden Dämpfe nicht); die geschmolzene Masse wird  
 gepulvert mit Wasser digerirt und die Lösung zum Kry-  
 stallisiren gebracht. Die entstehenden Krystalle,  $3 \text{ NaO},$   
 $\text{AsO}_5 + \text{NaFl} + 24 \text{ HO}$ , sind Reguläroctaëder, häufig  
 undurchsichtig, von 2,849 spec. Gew. bei  $25^\circ$ ; sie lösen  
 sich bei  $25^\circ$  in dem 9,55fachen Gewicht Wasser (spec.  
 Gew. der Lösung 1,0343), bei  $75^\circ$  in dem 1,998fachen  
 Gewicht Wasser (spec. Gew. der Lösung 1,194). — Eine  
 entsprechende, Kalium an der Stelle des Natriums ent-  
 haltende Verbindung war auch hier nicht zu erhalten.

Briegleb glaubt diese Doppelsalze von phosphors.  
 und arsens. Natron mit Fluornatrium, welche ganz das  
 äussere Ansehen des Alauns haben, als wirklich mit diesem  
 isomorph betrachten zu können; doch ist in der Zusammen-  
 setzung und den näheren Bestandtheilen beider Arten von  
 Doppelsalzen, aufser dem gemeinsamen Gehalt an 24 Aeq.  
 Krystallwasser, Nichts Analoges.

Ueber das reducirte Lithium vgl. S. 324 f.

Lithium.

Lithion und  
Lithionsalze.

Hugo Müller (1) hat die von ihm früher (2) angegebene Darstellung des Lithions aus dem Triphyllin von Zwiesel in folgender Weise abgeändert. Das gröblich zerkleinerte Mineral wird in concentrirter Salzsäure gelöst, und die Lösung mit Salpetersäure bis zur Ueberführung des Eisens in Oxyd und dann mit Eisenchlorid versetzt. Nach dem Abdampfen zur Trockne wird der Rückstand gepulvert und mit siedendem Wasser ausgezogen, wobei phosphors. Eisenoxyd ungelöst bleibt und Chlormangan und Chlorlithium nebst einer Spur Eisen in Lösung gehen. Das Mangan wird mittelst einer Lösung von Schwefelbaryum abgeschieden, der überschüssige Baryt durch Schwefelsäure ausgefällt. Zur weiteren Reinigung des in der Lösung enthaltenen Lithions kann man diese zur Trockne abdampfen, den Rückstand mit krystallisirter Oxalsäure erhitzen, und das entstehende oxals. Lithion durch Glühen in kohlen. umwandeln; oder man kocht die das Lithion enthaltende Lösung unter Zusatz von Salpetersäure, bis die Salzsäure ausgetrieben ist, dampft dann zur Trockne ein, glüht das salpeters. Lithion mit Kupferspähen, zieht das caustische Lithion mittelst kochenden Wassers aus, sättigt die Lösung mit Kohlensäure und erhitzt sie während einiger Zeit bis zum Kochen, und gewinnt auf diese Art reines kohlen. Lithion. — Alexander Müller (3) empfiehlt zur Darstellung von Lithion aus dem bei Zinnwald und Altenberg im Erzgebirge vorkommenden Lithionglimmer, diesen zu schmelzen (was in einem Windofen leicht erfolgt), die taigig gewordene Masse aus dem Tiegel zu nehmen (welcher sofort mit frischem Glimmer beschickt werden kann), sie nach dem Erkalten fein gepulvert mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dicken Brei anzurühren, diesen stark zu glühen bis keine Schwefelsäure mehr verdampft, das gröblich gepulverte Glühproduct mit Wasser

(1) Ann. ch. phys. [8] XLV, 350. — (2) Jahresber. f. 1858, 337. —  
(3) Dingl. pol. J. CXXXVIII, 308.

auszulaugen, die Lösung mit Kalkmilch bis zu stark alkalischer Reaction zu versetzen und zu kochen, die auf diese Art von Eisenoxyd, Thonerde, Mangan und Magnesia befreite Flüssigkeit zur Krystallisation einzudampfen, nach dem Auskrystallisiren von Gyps und schwefels. Kali (wenn die sich ausscheidenden Krystalle nach dem Abspülen deutliche Lithionreaction zeigen) die Flüssigkeit mit überschüssigem kohlen. Natron fast bis zur Bildung einer Krystallhaut einzukochen, und dann das ausgeschiedene kohlen. Lithion (welches mit etwas schwefels. Kalk verunreinigt sein kann) abzufiltriren und mit kaltem Wasser zu waschen.

Kremers (1) hat die Löslichkeit des *schwefels. Lithions* in Wasser für verschiedene Temperaturen bestimmt. Das Salz ist löslicher in kaltem als in heißem Wasser; 1 Gewichtsth. wasserfreies Salz braucht bei 0° 2,83, bei 20° 2,91, bei 45° 3,06, bei 65° 3,30, bei 100° 3,42 Th. Wasser zur Lösung.

Nach Schwarzenberg (2) beruht das Vermögen des *kohlen. Baryts*, im feuchten Zustand das durch Schwefelsäure geröthete Lackmuspapier zu bläuen, nicht auf einer eigentlichen alkalischen Reaction des kohlen. Baryts, sondern auf der Zersetzung desselben mit dem schwefels. Alkali im gerötheten Lackmus, wo kohlen. Alkali entsteht, das die Bläuung bewirkt. Durch Essigsäure geröthetes Lackmuspapier wird durch feuchten kohlen. Baryt nicht gebläut.

*Unterschwefels. Baryt* krystallisirt nach Marignac (3) bei dem freiwilligen Verdunsten leicht in deutlichen glänzenden Krystallen  $\text{BaO}, \text{S}_2\text{O}_3 + 4\text{HO}$ , welche an trockener Luft ziemlich rasch verwittern. Die monoklinometrischen Krystalle zeigen die Flächen  $\infty \text{P} . 0 \text{P} . \infty \text{P} \infty . + \text{P} . + \frac{1}{2} \text{P} . - \text{P} . - \text{P} \infty . (\text{P} \infty)$ . Es ist  $\infty \text{P} : \infty \text{P}$  im klinodiagonalen Hauptschnitt  $= 78^\circ 46'$ ,  $(\text{P} \infty) : (\text{P} \infty)$  daselbst

(1) Pogg. Ann. XCV, 468. — (2) Beiträge zur Kenntniss der Kobaltverbindungen, und über die Trennung des Nickels vom Eisen (Zürich, 1855), S. 81. — (3) In der S. 16 angef. Schrift, 80.



**Barytesino.**  $= 83^{\circ}18'$ ,  $+P : +P$  daselbst  $= 98^{\circ}42'$ ,  $-P : -P$  daselbst  $= 102^{\circ}53'$ ,  $0P : \infty P \infty = 85^{\circ}44'$ ,  $0P : \infty P = 92^{\circ}43'$ ,  $0P : -P \infty = 139^{\circ}16'$ . — Die Form der Krystalle  $BaO$ ,  $S_2O_5 + 2HO$  fand Marignac übereinstimmend mit Heeren's (1) Angaben, mit welchen auch Rammelsberg's (2) Messungen annähernd übereinkommen.

An den rhombischen Krystallen des *Chlorbaryums*  $BaCl + 2HO$  beobachtete Marignac (3), in naher Uebereinstimmung mit den von Haidinger und Kobell früher erhaltenen Resultaten (4),  $\infty P : \infty P = 93^{\circ}20'$ ,  $0P : \frac{1}{2} \bar{P} \infty = 142^{\circ}35'$ ,  $0P : \frac{1}{2} \bar{P} \infty = 140^{\circ}57'$ . An den von ihm untersuchten Krystallen zeigten sich die Flächen  $P. 0P. \frac{1}{2} P. \infty P. 4 \bar{P} \infty. \frac{1}{2} \bar{P} \infty. \frac{1}{2} \bar{P} \infty. \bar{P} \infty. \frac{1}{2} \bar{P} \infty. \frac{1}{2} \bar{P} \infty.$

Aus der wässerigen oder alkoholischen Lösung des *überchlors*. *Baryts* erhielt Marignac (5) leicht lösliche und etwas zerfließliche Krystalle von der Zusammensetzung  $BaO$ ,  $ClO_7 + 4HO$  und hexagonaler Form, Prismen  $\infty P$ , welche (aus Wasser krystallisirt) durch  $P$  oder (aus Alkohol krystallisirt)  $\frac{1}{2} P$  zugespitzt waren.  $P : P$  in den Endkanten  $= 130^{\circ}31'$ ,  $\frac{1}{2} P : \frac{1}{2} P$  daselbst  $= 144^{\circ}38'$ ,  $\infty P : P = 146^{\circ}50'$ ,  $\infty P : \frac{1}{2} P = 127^{\circ}25'$ .

**Strontium.** Die glänzenden, an der Luft aber allmählig verwitternden Krystalle des unterschweflgs. Strontians  $SrO$ ,  $S_2O_5 + 5HO$ , welche Rammelsberg (6) als rhombisch betrachtet hatte, sind nach Marignac (7) monoklinometrisch. Es sind, durch das Vorherrschen von  $0P$  tafelförmige, Combinationen  $0P. (P \infty). + P. - P. + 2P2. - 2P2. \infty P \infty.$  Im klinodiagonalen Hauptschnitt ist  $+P : +P = 76^{\circ}34'$ ,  $-P : -P = 90^{\circ}31'$ ,  $+2P2 : +2P2 = 114^{\circ}16'$ ,  $-2P2 : -2P2 = 121^{\circ}29'$ ,  $0P : +P = 82^{\circ}44'$ ,  $0P : -P = 117^{\circ}11'$ ,  $0P : +2P2 = 92^{\circ}35'$ ,  $0P : -2P2 = 115^{\circ}53'$ ,  $0P. \infty P \infty$

(1) Pogg. Ann. VII, 172. — (2) Krystallographische Chemie, 72. —

(3) In der S. 16 angef. Schrift, 13. — (4) Vgl. Rammelsberg's krystallographische Chemie, 43. — (5) In der S. 16 angef. Schrift, 62. —

(6) Krystallographische Chemie, 68. — (7) In der S. 16 angef. Schrift, 98.

$\approx 107^\circ 32'$ ,  $OP:(P\infty) = 112^\circ 5'$ . Die Krystalle sind leicht Strontium.  
spaltbar parallel  $OP$ ; parallel der letzteren Fläche sind auch die Krystalle bei den häufig vorkommenden Zwillingsbildungen zusammengewachsen, wo dann an dem einen Ende nur  $+P$  und  $+2P2$ , an dem andern nur  $-P$  und  $-2P2$  den Krystall anscheinend in rhombischer Combination begrenzen.

Bei Zusatz einer concentrirten Lösung gleicher Aequi- Calcium.  
valente der salpeters. oder salzs. Salze von Kalk und Magnesia zu einem großen Ueberschuss einer gesättigten Lösung von zweifach-kohlens. Natron scheidet sich, nach J. Roth (1), zuerst ein voluminöser feiner (aus mikroskopischen Kügelchen bestehender) Niederschlag aus, welcher allmählig unter Kohlensäureentwicklung zu Krystallen von  $CaO, CO_2 + 5HO$  wird; die Magnesia bleibt nebst etwas Kalk anfangs gelöst, bei längerem Stehen bilden sich Nadeln von wasserhaltiger kohlens. Magnesia. Die von dem krystallinisch gewordenen Niederschlag rasch abfiltrirte Flüssigkeit giebt auf Zusatz eines weiteren Aeq. Kalksalz wiederum einen Niederschlag von  $CaO, CO_2 + 5HO$  und so fort, bis bei größerer Verdünnung sich Kugeln von kohlens. Kalk ausscheiden, die allmählig zu Kalkspath werden. Der wasserhaltige kohlens. Kalk bildet sich nicht, wenn die Temperatur der Lösungen über  $18^\circ$  ist (es entsteht alsdann nur ein zu Kalkspathkrystallen werdender Niederschlag); nicht, wenn die Lösung des zweifach-kohlens. Natrons zu überschüssiger Lösung des Kalk- und Magnesiasalzes gesetzt wird, oder wenn die Lösungen verdünnter sind, oder wenn der Kalk im Verhältniss zur Magnesia überschüssig in der Lösung ist; auch nicht, wenn zweifach-kohlens. Kali statt des zweifach-kohlens. Natrons angewendet wird. Die Krystalle von  $CaO, CO_2 + 5HO$  zersetzen sich in der Flüssigkeit, in welcher sie sich bildeten, wie auch in Wasser, an der Luft und bei Abschluss derselben rasch unter Trübung.

(1) Pogg. Ann. XCV, 172; J. pr. Chem. LXV, 256.

Magne-  
sium.  
Magnesia-  
salze.

In einer Auflösung von *kohlens. Magnesia* in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser bildeten sich bei dem langsamen Verdunsten der Kohlensäure glänzende (an der Luft jedoch verwitternde) monoklinometrische Krystalle, nach Marignac (1) von der Zusammensetzung  $\text{MgO}, \text{CO}_2 + 4 \text{HO}$  und mit den Flächen  $\infty P. \infty P 2. \infty P \infty. 0 P. (P \infty). + P. - P. + P \infty. + 2 P \infty; \infty P : \infty P$  im klinodiagonalen Hauptschnitt  $= 63^\circ 54'$ ,  $+ P : + P$  daselbst  $= 96^\circ 13'$ ,  $- P : - P$  daselbst  $= 106^\circ 9'$ ,  $(P \infty) : (P \infty)$  daselbst  $= 93^\circ 11'$ ,  $0 P : \infty P = 96^\circ 5'$ ,  $0 P : \infty P \infty = 101^\circ 33'$ ,  $0 P : + P = 128^\circ 30'$ ,  $0 P : - P = 135^\circ 15'$ ,  $0 P : + P \infty = 146^\circ 46'$ ,  $0 P : + 2 P \infty = 123^\circ 27'$ . — Zugleich mit dem vorhergehenden Salze hatten sich auch rhombische Krystalle von der Zusammensetzung  $\text{MgO}, \text{CO}_2 + 3 \text{HO}$  abgeschieden; die ziemlich glänzenden, aber stark gestreiften Krystalle zeigten die Flächen  $\infty P. \infty \check{P} \infty. 0 P. \check{P} \infty$ ; es wurde annäherungsweise gefunden  $\infty P : \infty P$  im brachydiagonalen Hauptschnitt  $= 116^\circ$ ,  $\check{P} \infty : \check{P} \infty$  daselbst  $= 133^\circ$ . — Bekanntlich giebt es auch noch ein nach Brooke's (2) Messungen monoklinometrisch krystallisirendes Salz  $\text{MgO}, \text{CO}_2 + 5 \text{HO}$ .

Für das aus der Lösung von *Chlormagnesium und Chlorkalium* in hexagonalen Formen (3) krystallisirende Doppelsalz fand Rammelsberg (4) dieselbe Zusammensetzung, welche Liebig (5) für das aus der Mutterlauge der Soole von Salzhausen anschießende gefunden hatte, nämlich  $2 \text{MgCl} + \text{KCl} + 12 \text{HO}$ .

Aus der gemischten Lösung der einfachen Salze erhielt Rammelsberg (6) *schwefligs. Magnesia - Ammoniak* in triklinometrischen Krystallen (7) von der Zusammensetzung

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 54. — (2) Ann. of Phil. XXII, 375. — (3) Vgl. Rammelsberg's krystallographische Chemie, 204. — (4) In der S. 15 angef. Abhandl. — (5) Kastner's Archiv, IX, 316. — (6) In der S. 15 angef. Abhandl. — (7) Vgl. Rammelsberg's krystallographische Chemie, 238.

3 (MgO, SO<sub>3</sub>) + NH<sub>4</sub>O, SO<sub>3</sub> + 18 HO. Für die rhombischen Krystalle (1) der *unterschweflgs. Magnesia* fand er die früher gefundene Zusammensetzung MgO, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 6 HO, und für die (nicht meßbaren) Krystalle des *unterschweflgs. Magnesia - Kali's* die Formel MgO, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + KO, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 6 HO bestätigt.

Magnesia-  
salsc.

Es war schon früher bekannt (2), daß aus einer warmen Auflösung von *schwefels. Magnesia* sich monoklinometrische Krystalle MgO, SO<sub>3</sub> + 6 HO ausscheiden, und daß auch die rhombischen Krystalle von MgO, SO<sub>3</sub> + 7 HO bei 52° plötzlich unter Verlust von 1 Aeq. Wasser zu einem Aggregat jener monoklinometrischen Krystalle werden. Marignac (3) hat die Form der letzteren genauer bestimmt. Die Krystalle hatten sich aus einer gesättigten Lösung von schwefels. Magnesia bei dem Verdampfen bei 70° und bei dem Abkühlen bis gegen 30° abgeschieden; sie sind zuerst sehr glänzend, werden aber bei gewöhnlicher Temperatur rasch undurchsichtig (bei 40° getrocknet erhalten sie sich dann besser); sie ergaben 49,6 und 49,9 pC. Wasser, wonach Marignac, da die Krystalle von eingemengtem Salz mit 7 Aeq. Wasser kaum frei zu erhalten sind, die Formel MgO, SO<sub>3</sub> + 6 HO annimmt (diese erfordert 47,3 pC.). Sie zeigen die monoklinometrische Combination  $\infty P . 0 P . - P . + 2 P . + \frac{1}{2} P . \infty P \infty . + P \infty . + 2 P \infty$ ; es ist im klinodiagonalen Hauptschnitt  $\infty P : \infty P = 71^{\circ} 32'$ ,  $- P : - P = 90^{\circ} 11'$ ,  $+ 2 P : + 2 P = 72^{\circ} 50'$ ,  $+ \frac{1}{2} P : + \frac{1}{2} P = 104^{\circ} 59'$ ,  $0 P : \infty P = 95^{\circ} 0'$ ,  $0 P : - P = 119^{\circ} 55'$ ,  $0 P : \infty P \infty = 98^{\circ} 34'$ .

Loewel (4) hat, in Fortsetzung seiner Forschungen über übersättigte Salzlösungen (5), auch die Lösungen der

(1) Vgl. Rammelsberg's krystallographische Chemie, 65. — (2) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., II, 283. — (3) In der S. 16 angef. Schrift, 41. — (4) Ann. ch. phys. [3] XLIII, 405; im Ausz. Compt. rend. XL, 481; Instit. 1855, 77; Pharm. Centr. 1855, 288. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1850, 294; f. 1851 331. 338; f. 1852, 358.

Magnesia-  
salze.

schwefels. Magnesia in dieser Beziehung untersucht. — Lösungen aus 120 bis 150° Th. krystallisirter schwefels. Magnesia ( $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3 + 7 \text{HO}$ ) auf 100 Th. siedenden Wassers krystallisiren nicht und bleiben lange Zeit übersättigt, wenn sie vor Zutritt der Luft geschützt erkalten. Concentrirtere Lösungen, welche aus 200 bis 225 Th. krystallisirter schwefels. Magnesia auf 100 Th. siedenden Wassers dargestellt noch kochend in alsbald dicht verschlossene Glasgefäße gefüllt wurden, bleiben manchmal bei gewöhnlicher Temperatur monatelang flüssig, werden aber bei strengerer Kälte (in einigen Fällen erst bei  $-6$  bis  $-8^\circ$ ) plötzlich zu einer krystallinischen Masse; manchmal scheidet sich aber auch in ihnen nach einigen Wochen oder Monaten (in einigen Fällen erst bei  $0$  bis  $-3,5^\circ$ ) ein Salz  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3 + 6 \text{HO}$  in trüben milchweißen Prismen ab, welches weit löslicher ist, als die gewöhnliche krystallisirte schwefels. Magnesia (seine Lösung erstarrt bei Zutritt der Luft sogleich zu einer Masse von Krystallnadeln des letzteren Salzes, während zugleich die darin bereits gebildeten Krystalle von  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3 + 6 \text{HO}$  undurchsichtig werden); manchmal auch scheidet sich in so zubereiteten und aufbewahrten Lösungen nach Verlauf einiger Tage bis Monate in durchsichtigen Krystallen ein Salz ( $\beta$ ) von der Zusammensetzung der gewöhnlichen schwefels. Magnesia (welche letztere hier als Salz  $\alpha$  bezeichnet wird),  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3 + 7 \text{HO}$ , aus, welches aber andere Krystallform und andere Löslichkeit hat. Die Krystalle des Salzes  $\beta$  sind, wenn bei gewöhnlicher Temperatur angeschossen, dicke Rhomboëder oder rhombische Tafeln, bei niedrigerer Temperatur entstanden dünne rhombische Blättchen; das Salz  $\beta$  ist weniger löslich als das Salz mit 6 Aeq. Wasser, aber löslicher als das gleichfalls 7 Aeq. Wasser enthaltende Salz  $\alpha$ , und Lösungen, in welchen Krystalle des Salzes  $\beta$  sich bildeten, scheiden bei Zutritt der Luft sogleich eine Menge Krystallnadeln des Salzes  $\alpha$  aus, während zugleich die Krystalle  $\beta$  undurchsichtig werden. Werden Lösungen, in welchen das Salz

mit 6 Aeq. Wasser auskrystallisirt ist, in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, so werden (bei Temperaturen zwischen 0 und 10°) diese Krystalle manchmal plötzlich undurchsichtig und auf ihnen scheiden sich rhombische Blättchen des Salzes *b* mit 7 Aeq. Wasser aus; hier fand ein Uebergang der schwefels. Magnesia aus einem Hydratzustand in einen anderen statt, unter gleichzeitiger Aenderung der Krystallform, ohne daß der Zustand der Uebersättigung damit aufgehoben gewesen wäre. Dieser letztere Zustand findet für jede Lösung statt, welche die schwefels. Magnesia als Salz mit 6 Aeq. Wasser oder als Salz *b* mit 7 Aeq. Wasser enthält. Alle hinlänglich lange in verschlossenen Gefäßen aufbewahrten übersättigten Lösungen wurden indeß zuletzt zu einer Krystallmasse, durch Uebergang der schwefels. Magnesia in das gewöhnliche Salz (*a*) mit 7 Aeq. Wasser. — Lösungen, welche aus 300 Th. und mehr gewöhnlicher krystallisirter schwefels. Magnesia auf 100 Th. siedendes Wasser bereitet und sogleich in wohl verschlossene Gefäße gebracht wurden, gestehen bald nach dem Erkalten zu verworrenen krystallinischen Massen, aus dem Salz mit 6 Aeq. Wasser oder aus dem Salz *b* mit 7 Aeq. Wasser bestehend. — Nach Loewel sind in gesättigten Lösungen des Salzes *a*  $\text{MgO}, \text{SO}_3 + 7 \text{HO}$ , des Salzes *b*  $\text{MgO}, \text{SO}_3 + 7 \text{HO}$  und des Salzes  $\text{MgO}, \text{SO}_3 + 6 \text{HO}$  auf 100 Th. Wasser folgende Mengen wasserfreier schwefels. Magnesia enthalten :

In Lösung von	bei 0°	10°	20°
$\text{MgO}, \text{SO}_3 + 7 \text{HO } a$ . . .	26,0	80,9	85,6
$\text{MgO}, \text{SO}_3 + 7 \text{HO } b$ . . .	84,67	88,71	42,84
$\text{MgO}, \text{SO}_3 + 6 \text{HO}$ . . .	40,75	42,28	48,87

Die Krystalle des schwefels. Ceroxyduls,  $\text{CeO}, \text{SO}_3 + 3 \text{HO}$ , sind nach Marignac (1) rhombisch, und zeigen als vorherrschende Flächen P. 2 P, untergeordneter  $\infty \text{P} \infty . 4 \text{P} \infty$  u. a. In dem brachydiagonalen Hauptschnitt

Magnesia-salze.

Cer.

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 87.

ist  $P : P = 114^\circ 12'$ ,  $2P : 2P = 99^\circ 48'$ , in dem makrodiagonalen  $P : P = 111^\circ 10'$ ,  $2P : 2P = 95^\circ 48'$ , in dem basischen  $P : P = 103^\circ 14'$ ,  $2P : 2P = 136^\circ 17'$ .

Lanthan.

An den farblosen, sehr leicht löslichen und an feuchter Luft zerfließenden Krystallen von Chlorlanthan,  $\text{LaCl} + 4\text{HO}$  oder  $\text{LaCl} + 4\frac{1}{2}\text{HO}$  (wiederholte Bestimmungen des Wassergehaltes entsprachen sehr genau der letzteren Formel), beobachtete Marignac (1) triklinometrische Krystallform, bezüglich deren wir auf das Original verweisen. Von den durch Schabus (2) als Chlorlanthan beschriebenen und als hexagonal betrachteten Krystallen glaubt Marignac, daß sie das folgende schwefels. Salz gewesen seien (3). — Für das schwefels. Lanthanoxyd  $\text{LaO}, \text{SO}_3 + 3\text{HO}$  fand Marignac (4) nämlich, in Uebereinstimmung mit seinen früheren Angaben (5), rhombische Combinationen  $\infty P . \infty \check{P} \infty . P . 2\check{P} \infty$ , welche hexagonalen Formen sehr ähnlich sehen;  $\infty P : \infty P = 119^\circ 30'$ ,  $\infty P . \infty \check{P} \infty = 120^\circ 15'$ ,  $P : P$  im basischen Hauptschnitt  $= 80^\circ 31'$ , im makrodiagonalen Hauptschnitt  $= 112^\circ 8'$ , im brachydiagonalen  $= 142^\circ 0'$ ,  $P : 2\check{P} \infty = 142^\circ 21'$ .

Bei langsamem Verdunsten einer verdünnten und mit überschüssigem schwefels. Ammoniak versetzten Lösung von schwefels. Lanthanoxyd krystallisirt nach Marignac (6) *schwefels. Lanthanoxyd-Ammoniak*  $3(\text{LaO}, \text{SO}_3) + \text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_3 + 8\text{HO}$  in kleinen farblosen, in Wasser wenig löslichen, monoklinometrischen Krystallen, mit den Flächen  $\infty P . \infty P 2 . (\infty P \infty) . 0P . (P \infty) . (\frac{1}{2}P \infty)$ ; im klinodiagonalen Hauptschnitt ist  $\infty P : \infty P = 99^\circ$ ;  $0P : \infty P = 96^\circ$ ;  $(\infty P \infty) : (P \infty) = 109^\circ$ ;  $(\infty P \infty) : (\frac{1}{2}P \infty) = 95^\circ$ . Wahrscheinlich existirt auch ein isomorphes Didym-Doppelsalz.

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 14. — (2) Jahresber. f. 1854, 826. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1854, 918. — (4) In der S. 16 angef. Schrift, 34. — (5) Jahresber. f. 1849, 264. — (6) In der S. 16 angef. Schrift, 52.

Marignac (1) fand die Krystalle des schwefels. Didym-  
oxyds, für deren Zusammensetzung er  $3(\text{DiO}, \text{SO}_3) + 8 \text{HO}$   
annimmt (2), monoklinometrisch. Die mit sehr vielen secundären Flächen ausgestatteten Krystalle zeigen vorzugsweise  
 $0P : +P : -P : -3P3 : +P\infty$ ; es ist  $\infty P\infty : 0P = 118^\circ 8'$ ,  $0P : +P = 69^\circ 57'$ ,  $+P : +P$  im klinodiagonalen Hauptschnitt  $= 54^\circ 12'$ ,  $-P : -P$  daselbst  $= 78^\circ 48'$ ,  
 $0P : +P = 69^\circ 57'$ ,  $0P : -P = 125^\circ 20'$ ; sie sind leicht spaltbar parallel  $0P$ , und häufig zeigen sich Zwillingbildungen, mit der Zusammensetzungsfläche  $\infty P\infty$ . — Marignac (3) hat ferner seine Angaben über die Krystallform des von ihm schon früher (4) beschriebenen Chlordidym  $\text{DiCl} + 4 \text{HO}$  vervollständigt. Die leicht zerfließlichen Krystalle sind monoklinometrisch und zeigen die Flächen  $\infty P. (\infty P\infty). 0P. (P\infty). -P\infty$ ;  $\infty P : \infty P$  im klinodiagonalen Hauptschnitt  $= 78^\circ$ ,  $(P\infty) : (P\infty)$  in demselben  $= 67^\circ$ ,  $0P : \infty P = 92^\circ$ ; Neigung der Klinodiagonale zur Hauptaxe  $= 86^\circ 49'$ . Die von Schabus (5) für Chordidym gegebene Beschreibung scheint sich, wie Marignac schon früher (6) bemerkte, auf schwefels. Didymoxyd zu beziehen.

Ueber den Fortgang der Fabrikation von Aluminium nach Deville's Verfahren (7) haben Dumas (8) und Balard (9) Mittheilungen gemacht. — H. Sainte-Claire Deville (10) selbst hat über die fabrikmäßige Darstellung der zur Reduction des Aluminiums nöthigen Materialien Folgendes angegeben. Das Chloraluminium erhält er durch Einwirkung von Chlor auf ein vorher geglühtes Gemenge von Thonerde und Steinkohlentheer, in Retorten von der

Alumi-  
nium.

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 35. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 345. — (3) In der S. 16 angef. Schrift, 17. — (4) Jahresber. f. 1853, 343 f. — (5) Jahresber. f. 1854, 326. — (6) Daselbst, 918. — (7) Jahresber. f. 1854, 330 ff. — (8) Compt. rend. XL, 1296; Instit. 1855, 209; Dingl. pol. J. CXXXVII, 126. — (9) Compt. rend. XL, 1297. — (10) Compt. rend. XL, 1298; Instit. 1855, 209; Dingl. pol. J. CXXXVII, 125; J. pr. Chem. LXVII, 492.



**Aluminium.** Art, wie sie zur Gasbereitung dienen; das entstehende Chloraluminium verdichtet er in einem gemauerten und mit Fayence-Platten ausgekleideten Raume als eine compacte, aus schwefelgelben Krystallen bestehende Masse; die Färbung beruht auf einem geringen Gehalt an Eisenchlorid, welcher beseitigt wird, indem man die Dämpfe des Chloraluminiums über metallisches Eisen, das auf etwa 400° erhitzt ist, streichen läßt, wo das Eisenchlorid zu weniger flüchtigem Eisenchlorür wird. Das Natrium läßt sich viel leichter darstellen, als man früher geglaubt hatte; seine Reduction gelingt, wie Deville vermuthet, schon bei einer der Schmelzhitze des Silbers benachbarten Temperatur, und es läßt sich schon gleich bei der Reduction so rein erhalten, daß eine zweite Destillation nicht nöthig ist. Deville ist der Ansicht, in der Fabrikation des Aluminiums bleibe hauptsächlich noch der Apparat, wo das Natrium auf das Chloraluminium einwirkt, zu verbessern; er läßt diese Einwirkung jetzt noch in metallenen Röhren vor sich gehen.

H. Rose (1) empfiehlt zur Darstellung des Aluminiums das als Kryolith natürlich vorkommende und als solcher jetzt im Handel zu sehr niedrigen Preisen zu erhaltende Fluoraluminium - Fluornatrium. Er schichtet in kleinen gußeisernen Tiegeln das feine Pulver des Kryoliths mit dünnen Scheiben von Natrium (im Verhältniß von 5 Th. Kryolith auf 2 Th. Natrium), stampft das Ganze fest, bedeckt es mit einem dem des Kryoliths gleichen Gewicht Chlorkalium und verschließt den Tiegel mit einem gut passenden Porcellandeckel, erhitzt dann vor einem Leuchtgasgebläse eine halbe Stunde zum Rothglühen, bringt nach dem Erkalten die geschmolzene Masse aus dem Tiegel in ein Platin- oder Silbergefäß mit Wasser (wo manchmal

(1) Pogg. Ann. XCVI, 152; Berl. Acad. Ber. 1855, 512; J. pr. Chem. LXVI, 171; Dingl. pol. J. CXXXVII, 363; Pharm. Centr. 1855, 673; Phil. Mag. [4] X, 238; Ann. ch. phys. [8] XLV, 369; Instit. 1855, 445; Sill. Am. J. [2] XXI, 164.

eine geringe Wasserstoffentwicklung sich zeigt), und zerdrückt die nach 12 Stunden erweichten Klumpen in einem Porcellanmörser, wo sich größere Aluminiumkugeln (bis zu 0,5 Grm. Gewicht bei Operationen mit 10 Grm. Kryolith) finden; zur Isolirung der kleineren Aluminiumkugeln von der zugleich gebildeten Thonerde und dem unzersetzten Kryolith behandelt er das Ganze mit kalter verdünnter Salpetersäure, wo die Metallkugeln glänzend werden und sich nach dem Trocknen von den Beimengungen, z. B. durch Reiben auf einem seidenen Tuch, leichter trennen lassen. Diese Kügelchen lassen sich in einem kleinen bedeckten Porcellantiegel, aber nicht ohne Anwendung eines Flusmittels, zusammenschmelzen; bei dem Zusammenschmelzen unter Chlorkalium findet etwas Verlust an Aluminium statt, und die entstehende Metallmasse zeigt kleine Vertiefungen; bei dem Zusammenschmelzen unter Chloraluminium-Chlornatrium hat man nur unerheblichen Verlust und das Metall zeigt eine glatte Oberfläche. Aus dem Kryolith, welcher 13 pC. Aluminium enthält, wurden im günstigsten Falle 8 pC., meist aber viel weniger reducirtes Aluminium erhalten. — Zur Darstellung des Chloraluminiums-Chlornatriums, welches zur Gewinnung von Aluminium dienen soll, bringt Rose das Gemenge von Thonerde und von Kohle in eine Glasröhre von möglichst breitem Durchmesser und in diese eine am beiden Enden offene Glasröhre von geringerem Durchmesser mit gepulvertem Chlornatrium. Bei starkem Erhitzen der Stelle, wo jenes Gemenge liegt, und schwächerem Erhitzen des Chlornatriums, während Chlor durch die Röhre geleitet wird, bilden sich Dämpfe von Chloraluminium, die von dem Chlornatrium aufgenommen werden; doch erhält man so nicht eine gleichförmige Verbindung des Chlornatriums mit dem Chloraluminium, sondern das Product ist da, wo es dem Gemenge von Thonerde und Kohle zugekehrt war, reicher an Chloraluminium.

## Aluminium.

Auch A. Dick (1) hat einige Erfahrungen veröffentlicht, welche er bei Versuchen zur Reduction von Aluminium aus Kryolith gemacht hat; das verhältnißmäßig beste Resultat erhielt er durch ein halbstündiges Rothglühen eines abwechselnd geschichteten Gemenges von Kryolith und Natrium in einem mit Magnesia ausgefütterten Platintiegel, Aufweichen der Masse in Wasser, Zerdrücken derselben, Absonderung der Aluminiumkügelchen und Zusammenschmelzen derselben unter Chlorkalium.

Nach H. Sainte-Claire Deville (2) erhält man das reducirte Aluminium sogleich zu Einer Metallmasse vereinigt, wenn man gepulverten und mit etwas Chlornatrium gemischten Kryolith mit Natrium in einem Porcellantiegel abwechselnd schichtet, den letzteren in einen irdenen Tiegel setzt und zum Hellrothglühen erhitzt, bis die Masse ganz geschmolzen ist, wobei man sie mit einem irdenen Rührer mischt (während des Schmelzens entweicht ein an der Luft sich entzündendes Gas, welches nach Deville phosphorhaltig ist und von einem geringen Phosphorsäuregehalt des Kryoliths stammt). Das in der erkalteten Masse abgeschiedene Aluminium ist etwas siliciumhaltig; nach Rose's Verfahren in eisernen Tiegeln dargestelltes enthalte etwas Eisen. Das aus Chloraluminium-Chlornatrium durch Natrium reducirte Aluminium schmolz nicht zu einer größeren Masse zusammen, wohl aber, wenn dem Gemenge des Doppelsalzes mit Natrium etwas Fluorcalcium zugesetzt war. 1 Aeq. flusssaures Fluornatrium ( $\text{NaFl}$ ,  $\text{HFl}$ ) und  $\frac{1}{2}$  Aeq. Thonerde (in dem Verhältniß also, daß Kryolith  $\text{Al}_2\text{Fl}_6$ , 3  $\text{NaFl}$  entstehen kann) geben bei dem Erhitzen eine schmelzbare und dann dünnflüssige Verbindung, aus welcher durch Natrium Aluminium reducirt wird. Eine eben solche Verbindung erhält man durch

(1) Phil. Mag. [4] X, 364; Chem. Centr. 1856, 80; Arch. ph. nat. XXXI, 79. — (2) Compt. rend. XLI, 1053; Instit. 1855, 488; Dingl. pol. J. CXXXIX, 204.

Mengen von Thonerde und Fluornatrium, Zusatz von con-<sup>Aluminium.</sup>centrirter wässriger Flußsäure (wo Erwärmung eintritt), Trocknen und Schmelzen; wendet man hierbei Fluorkalium an der Stelle des Fluornatriums an und zieht nach dem Schmelzen das noch vorhandene unverbundene Fluorkalium mittelst Wasser aus, so bleibt ein leicht-schmelzbarer kristallinischer Körper zurück, welchen Deville für eine dem Kryolith entsprechende Kaliumverbindung hält. — Die Fluorverbindungen der Alkalimetalle, z. B. die leicht schmelzbare Mischung von Fluorkalium und Fluornatrium, lösen bei Rothglühhitze viel Kieselerde (auch Titansäure) auf, und bei der Einwirkung eines electrischen Stroms scheiden sich Silicium und Sauerstoff aus; Thonerde wird hingegen von jener Mischung nur in geringer Menge gelöst, und bei der Einwirkung eines electrischen Stroms scheiden sich Natrium und Fluor aus, wonach Deville schließt, daß die Thonerde der Electrolyse kräftiger widersteht als Fluorkalium und Fluornatrium, und daß die Thonerde durch Natrium nicht reducirt wird, während die Kieselerde durch Natrium reducirbar ist.

Ueber einige Eigenschaften des Aluminiums, namentlich in technischer Hinsicht, haben Ch. und A. Tissier (1) einige Angaben gemacht; zum Weißbeizen des unreinen Aluminiums tauchen sie es in eine concentrirte Lösung von Kali oder Natron, dann in Salpetersäure; zum Löthen des Aluminiums benutzen sie Legirungen desselben mit Zink, Zinn und Silber. Ueber die Stelle des Aluminiums in der electrischen Spannungsreihe vgl. S. 222, über die Einwirkung von Salzlösungen S. 272 f.

Nach Versuchen von Thielau, welche Wittstein (2) <sup>Thonerde-salze.</sup>mittheilt, scheidet sich bei Zusatz von Alaunlösung zu Ammoniakflüssigkeit, so daß das Alkali stets im Ueberschuß vorhanden ist, basisch-schwefels. Thonerde ab, welche

(1) Compt. rend. XL, 1202; Instit. 1855, 181. — (2) Vierteljahrschr. pr. Pharm. IV, 451.

Thonerde-  
saure.

durch Waschen nicht von Schwefelsäure frei erhalten werden kann, und nicht reines Thonerdehydrat, wie Kraemer (1) behauptet hatte.

Bezüglich der Uebersättigung der Lösungen des Thonerde-Kalialauns fand Loewel (2) Folgendes. Lösungen von 100 Th. krystallisirten Alauns in 200 bis 400 Th. siedenden Wassers erhalten sich, wenn noch heiß in alsbald verschlossene Gefäße gefüllt, nach dem Abkühlen jahrelang bei 0 bis 25° flüssig, ohne Krystalle abzuscheiden; bei dem Abkühlen dieser in verschlossenen Gefäßen befindlichen Lösungen auf - 8 bis - 10° erstarren dieselben zu einer eisartigen Masse, welche bei dem Erwärmen (bei + 12°) wieder zu einer klaren Flüssigkeit wird, ohne daß krystallisirter Alun hinterbleibt. — Concentrirtere Lösungen, aus bis zu 200 Th. krystallisirten Alauns auf 100 Th. siedendes Wasser dargestellt und alsbald in Glasgefäße eingeschlossen, erhalten sich bei + 12 bis + 20° wochen- und monatelang, ohne Krystalle auszuscheiden; aber bei dem Oeffnen der Gefäße bilden sich sogleich Krystalle von der Oberfläche der Flüssigkeit aus, die alsbald zu einer krystallinischen Masse erstarrt. — Werden noch concentrirtere Lösungen, aus 250 bis 300 Th. krystallisirten Alauns auf 100 Th. siedenden Wassers dargestellt, noch heiß in Glasgefäße eingeschlossen, so zeigt sich nach dem Abkühlen auf + 20 bis + 12° nach kurzer Zeit eine Ausscheidung in warzenförmigen (anscheinend aus seideartigen feinen Nadeln bestehenden) Concretionen, welche allmählig zunimmt, so daß nach einigen Tagen die ganze Flüssigkeit zu einer weißen schwammartigen Masse erstarrt ist; bei dem Oeffnen der Gefäße und Zutritt der atmosphärischen Luft zu dieser schwammartigen Masse erhitzt sich dieselbe, bläht sich auf und wird zu einem feuchten, aus kleinen Octaëdern des gewöhnlichen Alauns bestehenden Pulver (letztere Umwandlung der schwammartigen Masse geht auch manchmal in den verschlossenen Gefäßen, namentlich bei Tempera-

(1) Jahresber. f. 1854, 335. — (2) In der S. 345 angef. Abhandl.

turen, welche  $0^{\circ}$  nahe liegen, vor sich). — Werden Lösungen in den letztgenannten Verhältnissen dargestellt, noch heiß in Glasgefäße eingeschlossen und sofort auf  $+5$  bis  $-3^{\circ}$  abgekühlt, so werden dieselben meistens zu einer Masse gewöhnlicher Alaunkrystalle. Seltener scheiden sich in ihnen durchsichtige Krystalle in Form großer Rhomboëder oder dicker Tafeln ab; wenn dann die Gefäße geöffnet werden und die über den Krystallen befindliche Flüssigkeit rasch abgossen wird, so werden die Krystalle sofort undurchsichtig und unter Temperaturerhöhung zu einem feuchten Aggregat kleiner Krystalle von gewöhnlichem Alaun, und die abgegossene Flüssigkeit gesteht augenblicklich zu einem Brei von Krystallen des gewöhnlichen Alauns. Die durchsichtigen rhomboëdrischen oder tafelförmigen Krystalle enthalten schwefels. Thonerde und schwefels. Kali in demselben Verhältniß, wie der gewöhnliche Alaun; Loewel läßt es unentschieden, ob sie mehr als 24 Aeq. Wasser enthalten (weniger enthalten sie gewiß nicht, da die bei ihrer Umwandlung zu gewöhnlichen Alaunkrystallen entstehende pulverförmige Masse feucht erscheint). Sie sind sehr leicht löslich in Wasser; eine bei  $0^{\circ}$  damit gesättigte Lösung ergab auf 100 Th. Wasser 180 Th. gewöhnlichen Alaun (mit 24 Aeq. Wasser). — Werden die gewöhnlichen octaëdrischen Krystalle des Thonerdekali-alauns in einer Glasröhre eingeschmolzen  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stunden auf  $100^{\circ}$  erhitzt, so schmelzen sie vollständig in dem Krystallwasser (bei dem Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit zu einer trockenen faserigen Masse und einige Stunden später zeigt sich oft ein Zerspringen der Röhre); bei weiterem Erwärmen beginnt die Flüssigkeit bei 140 bis  $150^{\circ}$  sich zu trüben, und der Alaun zersetzt sich, namentlich bei  $200^{\circ}$ , unter diesen Umständen zu freier Schwefelsäure, zweifach-schwefels. Kali und basisch-schwefels. Thonerde, welche sich als unlösliches Pulver ausscheidet und eine gewisse Menge schwefels. Kali und Wasser in chemischer Verbindung zurückhält.

Thonerde-säure.

## Beryllium.

Debray (1) hat Untersuchungen über das Beryllium und seine Verbindungen veröffentlicht, und die Resultate mit den früher von anderen Chemikern ermittelten zu einer Monographie des Berylliums zusammengestellt; die im Jahresber. f. 1854, S. 336 und 728 besprochenen Untersuchungen von Weeren hat er indessen nicht berücksichtigt. — Das metallische Beryllium stellte er, ähnlich wie es Deville (2) für das Aluminium gethan hatte, in der Art dar, daß er in ein Glasrohr ein Schiffchen mit Chlorberyllium und eins mit Natrium brachte, und unter andauerndem Durchleiten von Wasserstoffgas durch das Rohr nach der Vertreibung der atmosphärischen Luft erst das Natrium bis zum Schmelzen und dann das Chlorberyllium bis zum Verdampfen erhitze, so daß die Dämpfe des letzteren durch den Wasserstoffstrom zu dem Natrium hingeführt wurden, wo die Reduction des Berylliums unter starker Wärmeentwicklung vor sich ging; das an der Stelle des Natriums sich bildende schwärzliche Gemenge von Chlornatrium und reducirtem Beryllium gab bei dem Schmelzen in einem kleinen Tiegel, namentlich bei dem Zusatz von mehr gut getrocknetem Chlornatrium als Flussmittel, Kügelchen des Metalls, die sich von dem Chlornatrium durch Behandeln der Masse mit Wasser trennen ließen. Das Beryllium hat das spec. Gew. 2,1, läßt sich schmieden und walzen, ohne daß Ausglühen nöthig wäre, schmilzt bei niedrigerer Temperatur als das Silber, verbrennt nicht in der Oxydationsflamme des Löthrohrs oder beim Glühen in Sauerstoffgas, sondern überzieht sich nur mit einer dünnen Schichte Beryllerde. In Schwefeldampf erhält es sich unverändert. Chlorgas wirkt bei gelinder Erwärmung darauf ein, und

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 5; im Ausz. Chem. Soc. Qu. J. VIII, 242; die Schlußfolgerung auf die Formel der Beryllerde auch Pharm. Centr. 1855, 549. Einige Angaben über das reducirte Beryllium wurden nach einer früher erschienenen Notiz schon im Jahresber. f. 1854, 336 mitgetheilt. — (2) Jahresber. f. 1854, 331.

unter Erglügen bildet sich Chlorberyllium. Mit Jod vereinigt sich das Metall vollständiger erst bei dunkler Rothglühhitze, anscheinend ohne erhebliche Wärmeentwicklung. Das Silicium vereinigt sich leicht mit dem Beryllium, und bildet damit eine harte, spröde, einer schönen Politur fähige Verbindung; letztere entsteht leicht, wenn man die Reduction des Berylliums durch Ueberleiten der Dämpfe von Chlorberyllium über in einem Porcellanschiffchen befindliches Natrium versucht, weshalb Debray diese Schiffchen und die Tiegel zum Zusammenschmelzen des Berylliums aus einem stark geglühten Gemenge von Thonerde und Kalk bestehen liefs. Wasser wird durch das Beryllium selbst in der Weissglühhitze nicht zersetzt. Chlorwasserstoffgas greift das Beryllium in der Hitze unter Wärmeentwicklung an (wenn das Metall Silicium enthält, bildet sich zugleich Chlorsilicium); wässrige Salzsäure löst es leicht unter Wasserstoffentwicklung (ein Siliciumgehalt bleibt dabei in der von Deville (1) beschriebenen graphitähnlichen Form ungelöst); concentrirte oder verdünnte Schwefelsäure wirkt ebenso ein; Salpetersäure greift es, selbst wenn concentrirt, in der Kälte gar nicht, beim Kochen nur schwierig an. Das Beryllium löst sich nicht in wässrigem Ammoniak, aber leicht in wässrigem Kali. Debray hebt einige Verschiedenheiten in den Eigenschaften des von Wöhler (2) und des von ihm dargestellten Berylliums hervor, und scheint geneigt, zu glauben, dafs dieselben, aufser auf der feineren Zertheilung des von Wöhler erhaltenen Metalls, auch auf einem Kalium- und Platingehalt des letzteren beruhen.

Für die Darstellung der Beryllerde giebt Debray folgendes Verfahren an. Gepulverter Beryll wird mit der Hälfte seines Gewichts an Aetzkalk gemischt in einem irdenen Tiegel im Gebläseofen geschmolzen; die entstehende

(1) Jahresber. f. 1854, 333 f. — (2) Pogg. Ann. XIII, 577; Berzelius' Jahresber. IX, 96.



**Beryllerde.** glasartige Masse wird gepulvert und mit verdünnter Salpetersäure zu einem dicken Brei angefeuchtet, welcher unter Umrühren mit concentrirter Salpetersäure versetzt wird; es entsteht, namentlich bei dem Erwärmen, eine homogene Gallerte, welche zur Austreibung der freien Salpetersäure und dann so weit erhitzt wird, bis die salpeters. Salze von Thonerde, Beryllerde und Eisenoxyd vollständig und der salpeters. Kalk theilweise zersetzt ist. Aus dem Rückstand, welcher aufser Kieselerde unlösliche Thonerde, Beryllerde und Eisenoxyd, sodann salpeters. Kalk und etwas freien Kalk enthält, soll man den Kalk vollständig durch Kochen mit chlorammoniumhaltigem Wasser ausziehen (die Ammoniakentwicklung hierbei rühre nur von der Einwirkung des Kalks auf das Chlorammonium her, nicht von der der Beryllerde, welche ungelöst bleibe), den ausgewaschenen Rückstand während einiger Stunden mit Salpetersäure kochen, die entstehende Lösung von Thonerde, Beryllerde und Eisenoxyd, nach dem Abfiltriren von der Kieselerde, in eine mit Ammoniak versetzte Lösung von gewöhnlichem kohlens. Ammoniak gießen, wo alle Oxyde zuerst gefällt werden, die Beryllerde aber bei längerem (stägigem) Digeriren mit der Flüssigkeit sich wieder vollständig löse; aus dem (durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelammonium von etwas Eisen befreiten) Filtrat soll dann das kohlena. Ammoniak abdestillirt werden, wo sich reine kohlena. Beryllerde abscheide und neben einer Lösung von salpeters. Ammoniak zurückbleibe, von welcher sie durch Filtriren und Auswaschen gut zu befreien sei. Die kohlena. Beryllerde dient zur Darstellung der anderen Salze, und giebt bei dem Glühen die reine Beryllerde. Letztere läßt sich nach Debray in mikroskopischen Krystallen (1) erhalten, wenn man die mit schwefels. Kali gemischte schwefels. Beryllerde durch starke Hitze zersetzt.

(1) Ebelmen hatte die Beryllerde in hexagonalen, denen der Thonerde ähnlichen Krystallen erhalten (Jahresber. f. 1851, 15).

Von Debray's Angaben über das Chlorberyllium Beryllsalze. heben wir hervor, daß es sich auch durch Einwirkung von Chlorgas auf ein inniges Gemenge von feingepulvertem Beryll und Kohle erhalten, und dadurch, daß es weniger flüchtig sei, als das Chloraluminium, von diesem und dem Chlorsilicium trennen lasse, die bei jener Einwirkung zugleich mit ihm entstehen. Es gelang ihm nicht, ähnliche Doppelsalze von Chlorberyllium mit den Chlorverbindungen der Alkalimetalle hervorzubringen, wie sie das Chloraluminium bildet; auch eine Verbindung von Chloraluminium und Chlorberyllium liefs sich nicht darstellen. — Das Jodberyllium ist noch weniger flüchtig, als die Chlorverbindung, und wird durch Sauerstoff schon bei der Hitze einer Weingeistlampe zu Jod und Beryllerde zersetzt.

Für das krystallisirte neutrale schwefels. Salz,  $\text{BeO}, \text{SO}_3 + 4 \text{HO}$  oder  $\text{Be}_3\text{O}_3, 3 \text{SO}_3 + 12 \text{HO}$  (je nachdem man für die Beryllerde die Formel  $\text{BeO}$  oder  $\text{Be}_3\text{O}_3$ , für Be das Aequivalentgewicht 4,7 oder 7,0 annimmt) bestätigte Debray die Formel; er fand, daß sich diese Krystalle bei  $14^\circ$  nahezu in dem gleichen Gewicht Wasser lösen. Das durch Lösen von kohlen. Beryllerde in einer Lösung dieses Salzes entstehende lösliche dreifach-basische Salz zerfällt nach seiner Beobachtung bei Zusatz von mehr Wasser zu Beryllerdehydrat (früher war angegeben worden, zu sechsfach-basischem Salz) und zweifach-basischem Salz. Die neutrale schwefels. Beryllerde wird bei Einwirkung von Zink unter Wasserstoffentwicklung zu löslichem zweifach-basischem Salz und schwefels. Zinkoxyd, während schwefels. Thonerde unter denselben Umständen neben schwefels. Zinkoxyd ein unlösliches basisches Thonerde-Salz bildet; Debray glaubt hierauf ein Verfahren, Beryllerde und Thonerde zu trennen, gründen zu können.

Wenn man eine Lösung von Beryllerde in wässrigem kohlen. Ammoniak zum Sieden erhitzt, bis sich die Flüssigkeit eben zu trüben beginnt, dann filtrirt und das Filtrat bis zur Trübung mit Weingeist versetzt, so schei-

**Beryllsalze.** den sich allmählig durchsichtige weisse Krystalle eines Doppelsalzes von kohlens. Beryllerde und kohlens. Ammoniak aus, welche an der Luft matt werden und denen Debray die Zusammensetzung  $4 \text{ BeO}, 3 \text{ CO}_2, \text{HO} + 3 (\text{NH}_4\text{O}, \text{CO}_2)$  beilegt; dieses Salz ist unlöslich in wasserfreiem Weingeist, leichtlöslich in kaltem Wasser, und wird durch heisses Wasser unter Entwicklung von kohlens. Ammoniak zersetzt. Ein Doppelsalz von kohlens. Beryllerde und kohlens. Kali werde durch Digeriren von überschüssiger Beryllerde mit wässerigem kohlens. Kali und Zusatz von Weingeist zu dem Filtrat in sich allmählig ausscheidenden kleinen Krystallen erhalten, die in kaltem Wasser leichtlöslich seien, durch heisses Wasser unter Ausscheidung von kohlens. Beryllerde zersetzt werden, und, abgesehen von dem Wassergehalt, die Zusammensetzung  $4 \text{ BeO}, 3 \text{ CO}_2 + 3 (\text{KO}, \text{CO}_2)$  haben sollen.

Aus einer Lösung von Beryllerde in Oxalsäure vermochte Debray keine krystallisirbare Verbindung zu erhalten. Die durch Zusatz von kohlens. Beryllerde zu einer kalten Lösung von saurem oxals. Kali, so lange Kohlensäureentwicklung stattfand, erhaltene Flüssigkeit gab ein weisses, in kaltem Wasser wenig lösliches Doppelsalz  $\text{BeO}, \text{C}_2\text{O}_3 + \text{KO}, \text{C}_2\text{O}_3$ ; in ähnlicher Weise wurde ein entsprechend zusammengesetztes Ammoniak - Doppelsalz in rhombischen Krystallen erhalten.

Debray kommt zu der Schlusfolgerung, das Beryllium müsse zwar bei der Classification der Metalle neben das Aluminium gestellt werden, aber die Beryllerde sei doch nicht als der Thonerde analog constituirt zu betrachten, sondern der ersteren mit gröfserer Wahrscheinlichkeit die Formel  $\text{BeO}$  beizulegen. Er stützt sich zur Begründung dieser Ansicht darauf, dafs die Beryllerde als Hydrat Kohlensäure aus der Luft absorhirt, dafs die kohlens. Beryllerde Doppelsalze mit kohlens. Alkalien bildet und hierin sich von der Thonerde ganz abweichend verhält. Ferner zeigt das Chlorberyllium, was die Fähigkeit betrifft mit

Chlorkalium oder Chlornatrium Verbindungen einzugehen, Beryllerde.  
 ein ganz anderes Verhalten wie das Chloraluminium. Die Beryllerde für sich läßt sich nicht mit Kalk zusammenschmelzen, und weicht auch darin von der Thonerde ab. Endlich werden die Formeln für die Beryllium-Verbindungen viel einfacher, wenn man die Beryllerde als  $\text{BeO}$  betrachte und das Aequivalentgewicht  $\text{Be} = 4,7$  setze, als wenn man die Beryllerde  $= \text{Be}_2\text{O}_3$  setze und das Aequivalentgewicht  $\text{Be} = 7,0$ . Die Gleichgestaltigkeit der Krystalle von Beryllerde und Thonerde beweiße Nichts für eine gleiche atomistische Constitution derselben; auch das Zinkoxyd krystallisire, wie die eben genannten Oxyde, hexagonal, und habe eine andere Constitution als die Thonerde. — H. Rose (1) hingegen beharrt bei der Ansicht, die Formel der Beryllerde werde richtiger durch  $\text{Be}_2\text{O}_3$  ausgedrückt. Er stützt sich namentlich darauf, daß bei der Annahme dieser Formel das spec. Vol. der krystallinischen Beryllerde nahezu dasselbe ist, wie das der krystallinischen Thonerde (2), während bei Annahme der Formel  $\text{BeO}$  ihr spec. Volum ein ganz anderes ist, als das von anderen Basen  $\text{RO}$ , der krystallinischen Magnesia und des Nickeloxyduls z. B.; ferner darauf, daß die Beryllerde bei dem Schmelzen mit kohlens. Alkalien aus dieser Kohlensäure austreibt, was sonst kein Oxyd  $\text{RO}$  thut. Die Gründe, welche Debray für die Formel  $\text{BeO}$  beibringt und zu welchen noch die, den Basen  $\text{R}_2\text{O}_3$  sonst nicht zustehende, Eigenschaft der Beryllerde kommt, Ammoniaksalze in Lösung zu zersetzen (vergl. S. 329), — hält Rose nicht für wichtig genug, ihn die Formel  $\text{BeO}$  annehmen zu lassen.

H. Saint-Claire Deville (3) hat Untersuchungen Silicium.  
 über das reducirte Silicium angestellt. Läßt man in einem

(1) Pogg. Ann. XCVI, 445; Berl. Acad. Ber. 1855, 581; J. pr. Chem. LXVI, 182; Pharm. Centr. 1855, 780; Instit. 1856, 111. — (2) Rose hat diesen Grund schon früher (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 398) geltend gemacht. — (3) Compt. rend. XL, 1034; Instit. 1855, 150.

**Silicium.** rothglühenden Porcellanrohr Chlorsilicium oder Fluorsilicium auf Natrium, das sich in einem Porcellanschiffchen befindet, einwirken, und wascht nachher den Rückstand in dem Schiffchen, so bleibt Silicium zurück, welches die von Berzelius für diesen Körper angegebenen Eigenschaften zeigt. Erhitzt man das an die Wandungen des Schiffchens nicht anhaftende Silicium mit geschmolzenem Chlornatrium bis zur Verflüchtigung des grösseren Theils des letzteren, so zeigt das Silicium dann theilweise den graphitartigen Zustand, welchen Deville schon früher beschrieb (1), theilweise erscheint es geschmolzen und manchmal krystallinisch. Das krystallinische Silicium, dessen Formen dem regulären Systeme anzugehören scheinen, hat eine ähnliche Farbe, wie irisirender Eisenglanz; es ritzt das Glas; 100 Theile desselben gaben 205 Kieselerde. Deville glaubt hiernach, daß sich bei dem Silicium drei den Modificationen des Kohlenstoffs — amorpher Kohle, Graphit und Diamant — entsprechende Zustände wieder finden. — Er macht noch darauf aufmerksam, daß das Silicium sehr geneigt ist, sich mit Eisen zu verbinden, und daß die bei seiner Darstellung in Anwendung kommenden Substanzen und Gefäße vollkommen eisenfrei sein müssen; ferner, daß das Silicium sich mit den Metallen verbindet und namentlich mit dem Kupfer eine metallische Substanz von sehr großer Härte giebt. — Das in ähnlicher Weise dargestellte und in Tiegeln von Thonerde geglühte Titan gleicht auch dem irisirenden Eisenglanz; es krystallisirt in quadratischen Prismen; es schmilzt noch nicht bei Temperaturen, bei welchen das Platin verdampft.

**Kieselerde.**

C. Struckmann (2) hat Versuche angestellt über die Zersetzung der alkalischen Silicate durch Kohlensäure, und über die Löslichkeit der Kieselerde in reinem Wasser, so

(1) Jahresber. f. 1854, 333 f. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 327; Chem. Gas. 1855, 261; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 161; Pharm. Centr. 1855, 563; J. pharm. [3] XXVIII, 379.

wie bei Gegenwart von Salzsäure, Kohlensäure, Ammoniak, <sup>Kieselerde.</sup> Chlorammonium und zweifach-kohlens. Salzen. — Dafs kiesel. Alkalien durch Kohlensäure zersetzt werden, hatten früher Doveri (1) und Liebig (2) gefunden; G. Bischoff (3) hatte hingegen die Ansicht ausgesprochen, Kohlensäure zersetze die kiesel. Alkalien nur zu kohlens. und saurem kiesel. Alkali. Struckmann fand, dafs bei mehrtägigem Einleiten von Kohlensäure durch eine verdünnte Lösung von kohlens. und kiesel. Natron und Kali, nach der Umwandlung der kohlens. Alkalien in zweifach-kohlens. Salze, die kiesel. Alkalien vollständig von der Kohlensäure zersetzt wurden, wobei sich die Kieselerde gallertartig abschied. — Von dieser gallertartigen Kieselerde lösten bei gewöhnlicher Temperatur tagelang einwirkend 100 Th. Wasser 0,021, 100 Th. mit Kohlensäure gesättigtes Wasser 0,0136, 100 Th. verdünnte Salzsäure von 1,088 spec. Gew. 0,0172, 100 Th. einer Lösung von anderthalbfach-kohlens. Ammoniak (5 pC. trockenes Salz enthaltend) 0,02, 100 Th. einer eben solchen aber verdünnteren Lösung (0,1 pC. trockenes Salz enthaltend) 0,062, 100 Th. wässriges Ammoniak (19,2 pC. Ammoniak enthaltend) 0,071, 100 Th. verdünnteres wässriges Ammoniak (1,6 pC. Ammoniak enthaltend) 0,0986 Th. Die Differenzen zwischen einzelnen dieser Bestimmungen und den von J. Fuchs (4) erhaltenen Resultaten erklärt Struckmann in der Art, dafs die von Fuchs angewendete, durch Einleiten von Fluorsilicium in Wasser dargestellte Kieselerde vielleicht eine andere Löslichkeit besitzen könne, als die durch Kohlensäure aus den Lösungen kiesel. Alkalien gefällte. — Der Umstand, dafs bei Gegenwart von kohlens. und ätzendem Ammoniak die Löslichkeit der Kieselerde vergrößert gefunden wurde, liefs Struckmann vermuthen, dafs die Kieselerde sich in am-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 400. — (2) Agriculturchemie, 6. Aufl., 112. — (3) Lehrb. d. Geologie, I, 2, S. 511 u. 824. — (4) Jahresber. f. 1852, 369.

**Kieselerde.** moniakhaltendem Wasser als kiesels. Ammoniak aufzulösen vermöge. Er glaubte eine Bestätigung dieser Ansicht in der Beobachtung zu finden, daß die aus der wässerigen Lösung eines Kali-Natron-Silicats durch kohlen. Ammoniak oder Chlorammonium ausgefällte und so lange, bis das Waschwasser Quecksilberchlorid oder salpeters. Quecksilberoxydul nicht mehr trübte, ausgewaschene Kieselerde noch gallertartig mit Natronlösung übergossen etwas Ammoniak entwickelte; bei dem Austrocknen der Kieselerde verringerte sich der Ammoniakgehalt. Struckmann nahm an, die Kieselerde könne im gallertartigen Zustande das Ammoniak chemisch binden; sie verliere bei dem Verlust dieses Zustands auch dieses Vermögen allmählig, doch nur langsam.

Liebig (1) machte darauf aufmerksam, daß die Löslichkeit der Kieselerde in Wasser wesentlich davon abhängt, ob im Augenblick ihres Freiwerdens Wasser genug vorhanden ist, das Kieselerdehydrat im Entstehungszustand zu lösen, und daß sich in diesem Falle mehr Kieselerde löst, als wenn sie im gallertartigen Zustande bereits abgeschieden mit Wasser behandelt wird. Eine Lösung von Wasserglas von bekanntem Kieselerdegehalt kann durch Verdünnen mit Wasser dahin gebracht werden, daß sich bei Neutralisation derselben mit einer Säure selbst nach tagelangem Stehen kein Kieselerdehydrat abscheidet, obgleich die Flüssigkeit dann bis zu  $\frac{1}{500}$  Kieselerde gelöst enthält. — Ammoniak und kohlen. Ammoniak vergrößern nicht die Löslichkeit der Kieselerde, sondern vermindern sie. Eine Lösung von Wasserglas, so weit verdünnt, daß sie mit Säuren neutralisirt oder schwach übersättigt klar bleiben würde, scheidet auf Zusatz weniger Tropfen wässerigen kohlen. Ammoniaks oder Chlorammoniums allmählig Kieselerdegallerte aus, und auch aus verdünnteren Lösungen fallen

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 373; im Auss. J. pr. Chem. LXVI, 163; Pharm. Centr. 1855, 565.

diese Salze noch die Kieselerde. (Chlorammonium scheidet Kieselerde. aus einer so verdünnten Wasserglaslösung, daß diese durch kohlen. Ammoniak nicht mehr getrübt wird, noch Kieselerde als weißen flockigen Niederschlag aus.) Der Ammoniakgehalt von Kieselerde, welche durch Ammoniaksalze gefällt wurde, läßt sich durch hinlängliches Auswaschen gänzlich entziehen; das Ammoniak wird von der Kieselerde ähnlich zurückgehalten, wie von der Thonerde, und ein Gehalt an kiesels. Ammoniak ist in der so gefällten Kieselerde nicht anzunehmen.

H. Ludwig (1) fand, daß das aus kiesels. Kali durch Chlorammonium gefällte Kieselerdehydrat hartnäckig etwas Kali und auch etwas Ammoniak zurückhielt; dasselbe löste sich in dem etwa 10000fachen Gewicht Wasser. Auch die aus kiesels. Kali durch überschüssige Salzsäure gefällte Kieselerde hielt etwas Kali hartnäckig zurück; dieselbe war noch nach dem Glühen etwas löslich in Wasser (etwa dem 25000fachen Gewicht). Er glaubt mit Bischof, daß die in den natürlichen Wassern gelöste Kieselerde darin als saures kiesels. Alkali enthalten sei, und vermuthet, auch der von Struckmann aus kiesels. Alkali durch Kohlensäure gefällte Körper möge nicht reines Kieselerdehydrat, sondern übersaures kiesels. Alkali gewesen sein.

Maschke (2) hat gleichfalls Mittheilungen über Kieselerdehydrat und namentlich über die Bildungsweise des Opals und Quarzes gemacht. Das Kieselerdehydrat bereitete er durch Ausfällen einer verdünnten Lösung von Wasserglas mittelst Kohlensäure, Auswaschen der Gallerte mit Wasser, Vertheilen derselben in Wasser, das mit sehr wenig Salzsäure versetzt war, nochmaliges Auswaschen des Hydrats, welches die letzten Spuren Salzsäure mit großer Hartnäckigkeit zurückhielt. Bei gewöhnlicher Temperatur und mehrtägiger Berührung mit dieser Gallerte lösten 100 Was-

(1) Arch. Pharm. [2] LXXXIV, 129; Pharm. Centr. 1855, 858. —

(2) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. VII, 438.



Glas.

den Uebergang desselben in eine porcellanartige krystallinische Masse, Untersuchungen angestellt. Bekanntlich waren in Beziehung auf diesen Vorgang zwei Ansichten aufgestellt worden: nach der einen ist diese Umwandlung nur eine Veränderung im Aggregatzustand ohne Aenderung der chemischen Zusammensetzung, nach der andern findet auch letztere und namentlich ein Austreten von Alkali aus der krystallinisch werdenden Glasmasse statt. Pelouze erklärt sich für die erstere Ansicht. Er giebt an, bei zahlreichen Analysen für die in einer Glasmasse, welche längere Zeit hoher Temperatur ausgesetzt war, sich bildenden krystallinischen Massen dieselbe Zusammensetzung gefunden zu haben, wie für den noch glasigen Theil. Tafelglas, durch 24 bis 48stündiges Erhitzen in einem Kühllofen vollständig entglast, erleidet dabei keinen Gewichtsverlust, läßt sich dann wieder zu gewöhnlichem Glase zusammenschmelzen, das bei hinreichend langem Erhitzen bis zur Erweichungstemperatur wiederum Entglasung zeigt, u. s. f.; dieselbe Masse Glas, zum zweiten und dritten Male entglast, erleidet dabei so wenig einen Gewichtsverlust wie bei der ersten Entglasung. — Tafelglas, 24 bis 48 Stunden bis zur Erweichung erhitzt, wird vollständig entglast und porcellanähnlich; auf einer Bruchfläche zeigt es sich als aus dünnen, dichtgedrängten, undurchsichtigen, auf die Flächen der Glasscheibe rechtwinkelig stehenden Nadeln zusammengesetzt. Die Entglasung geht stets von den Oberflächen des Glases aus, und oft, wenn das Glas nicht genügend lange erhitzt gewesen war, zeigt sich in der Mitte noch eine durchsichtige Schichte gewöhnlichen Glases; auch nach vollendeter Entglasung ist gewöhnlich das Zusammentreffen der von den entgegengesetzten Oberflächen aus sich fortpflanzenden Krystallisationen durch eine Linie angedeutet (1). Seltener

(1) Viele dieser Erscheinungen hat bereits vor langer Zeit Lewis sehr genau beschrieben; vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., II, 368.

ist die Textur des umgewandelten Glases nicht faserig, sondern feinkörnig oder emailartig. Das in großen Massen umgewandelte Glas zeigt manchmal grünlichgelbe, bis zu 1 Centimeter lange, meist aber kürzere, fest an einander haftende und durch einander verfilzte Krystallnadeln. Das Glas nimmt bei dem Entglasen ein etwas geringeres spec. Gewicht an, wird aber härter, so daß es an Stahl Funken giebt; es wird weniger leicht zerbrechlich. Das entglaste Glas leitet die Wärme schlecht, die Electricität indeß ziemlich gut; es ist nur um wenig schwerflüssiger, als das gewöhnliche Glas. Alle Glassorten sind der Entglasung fähig; auch Krystallglas, welches zu einer porcellanartigen Masse wird, die keine faserige Textur zeigt; Kaliglas wird schwieriger entglast als Natronglas. Die Entglasung scheint befördert zu werden durch Einmengen von schwer schmelzbaren Substanzen (Asche, Sand) oder selbst von fein zertheiltem Glas in die taigige Glasmasse. Auch gefärbte Gläser sind der Entglasung fähig.

Dumas (1) betrachtet die eigentliche Frage, ob der Uebergang des amorphen Glases in eine krystallinische Masse mit einer Aenderung in der Zusammensetzung verbunden sei, als noch nicht entschieden. Er erinnert an seine eigenen früheren Untersuchungen und an spätere von Leblanc, nach welchen die in lange erhitztem Glas sich ausscheidenden Krystalle an den glasig gebliebenen oder länger glasig bleibenden Theil Alkali abzugeben scheinen. Er betrachtet es als wahrscheinlich, daß Glas — welches nicht eine bestimmte chemische Verbindung, sondern eine Mischung verschiedener Silicate in veränderlichen Verhältnissen ist — bei vollständiger Entglasung zu einem Aggregat ungleicher Krystalle wird, unter welchen die zuerst sich ausscheidenden schwerer schmelzbaren eine andere

(1) Compt. rend. XL, 1327; Instit. 1855, 231; Dingl. pol. J. CXXXVII, 187; J. pr. Chem. LXVII, 32; Pharm. Centr. 1855, 573; Chem. Gaz. 1855, 285.

Glas.

Zusammensetzung haben können, als die zuletzt krystallisirende Masse; eine Glasmasse kann hiernach ohne Gewichtsverlust entgläst, wieder zu durchsichtigem Glas geschmolzen und dieses wiederum entgläst werden, ohne daß deswegen die Möglichkeit chemischer Veränderungen in der Zusammensetzung der einzelnen Theile der Glasmasse widerlegt wäre.

Jenzsch (1) untersuchte ein bei dem Glühen von carrarischem Marmor in einem hessischen Tiegel in einem Töpferofen durch Einwirkung der Tiegelmasse auf den Kalk entstandenes bouteillengrünes Glas (*A*) von 2,902 spec. Gew., so wie darin befindliche graubraune krystallinische Parthieen (*B*) von 2,913 spec. Gew., und blaß-smalteblaue strahlig-krystallinische Ausscheidungen (*C*) von 2,892 spec. Gew. (Die Masse *B* wurde durch Schmelzen ohne Gewichtsverlust zu einem grünen Glas von 2,898, die Masse *C* ebenso zu einem solchen Glas von 2,873 spec. Gew.) Er fand die Zusammensetzung :

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	KO	Summe
<i>A</i>	44,98	9,77	1,26	40,76	1,64	1,86	99,72
<i>B</i>	44,44	9,88	1,27	40,74	?	?	?
<i>C</i>	45,98	7,92	0,06	41,07	0,49	4,20	99,72

Die amorphe Masse *A* und die krystallinische Ausscheidung *B* haben hiernach dieselbe Zusammensetzung.

Splitzgerber (2) hat an frühere Beobachtungen über die Färbung von Glas erinnert, welches bei Zusatz einer verkohlbaren Substanz (Borke, Weinstein, Zucker u. a.) zum gewöhnlichen weißen Glassatz und Weglassung jeder oxydirenden Substanz entsteht; solches Glas ist braungelb gefärbt, wird bei schwachem Rothglühen immer dunkler, nur noch rothes Licht durchlassend, und zuletzt undurch-

(1) Pogg. Ann. XCV, 307; im Auss. Pharm. Centr. 1855, 506. —

(2) Pogg. Ann. XCV, 472; Vierteljahrsohr. pr. Pharm. V, 260; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 292; im Auss. J. pr. Chem. LXVII, 84; Pharm. Centr. 1855, 622.

sichtig, bei stärkerer Erhitzung bis zum beginnenden Erweichen aber wieder durchsichtig; bei abermaligem Erhitzen zeigt sich dann wieder die dunklere Färbung. Splitgerber, welcher die Ursache dieses Verhaltens nicht in einem Gehalt an Kohle, sondern in einem Gehalt an Schwefel oder vielmehr Schwefelmetallen (aus den in der Potasche oder Soda enthaltenen schwefels. Salzen gebildet) sucht (1), glaubt, der Schwefel könne noch seinen Verbindungen mit Alkalimetallen und durch diese Verbindungen auch dem Glas solche Färbungen mittheilen, wie er sie für sich in seinen verschiedenen Modificationen nach Magnus' Untersuchungen (2) zeigt.

In einem als Yttrilmenit benannten Mineral hatte bekanntlich R. Hermann früher (3) eine als Ilmensäure bezeichnete Säure gefunden, deren Eigenthümlichkeit er auch noch vertheidigte, als H. Rose dieselbe für mehr oder weniger verunreinigte Niobsäure erklärt hatte (4). Hermann hat jetzt (5) neue Untersuchungen über Ilmenium, Niobium und Tantal mitgetheilt, und er beharrt dabei, das Ilmenium als ein von dem Niobium wesentlich verschiedenes Metall zu betrachten, wenn er auch die große Aehnlichkeit der entsprechenden Verbindungen beider Metalle zugiebt. Es gelingt nicht, von dem, was Hermann jetzt an Beweisen für die Eigenthümlichkeit des Ilmeniums und an Angaben über die Verbindungen desselben mittheilt, einen genügenden Auszug innerhalb der hier zulässigen Grenzen zu geben, und auch bezüglich der von ihm geäußerten neuen Ansichten über die Constitution der Wolfram-, Tantal- und Niobiumverbindungen verschieben wir die Besprechung für einen der folgenden Jahresberichte, wo wir zugleich die

Ilmenium;  
Niobium;  
Tantal.

(1) Splitgerber fand in solchem Glas, das die Veränderung der Farbe schön zeigte, 62,43 pC. Kieselerde, 9,46 Kalk, 1,72 Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd, 26,04 Kali und 0,35 Schwefel. — (2) Jahresber. f. 1854, 303. — (3) J. pr. Chem. XXXVIII, 91. 119; Berzelius' Jahresber. XXVII, 97. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 404. 1208 ff. — (5) J. pr. Chem. XLV, 54; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 593.

zu erwartenden Aussprüche anderer mit diesen Gegenständen beschäftigter Chemiker mittheilen können.

**Wolfram.** Nach Rammelsberg (1) fällt Salzsäure aus der Auflösung des einfach-wolframs. Natrons zweifach-wolframs. Natron als krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung  $\text{NaO}, 2 \text{WO}_3 + 2 \text{HO}$ .

Wöhler (2), welcher schon früher gefunden hatte, dafs bei dem Durchleiten einer Mischung von Wolframchlorid und getrocknetem Wasserstoffgas durch eine glühende Glasröhre metallisches Wolfram als dichter glänzender Spiegel erhalten wird, hat die Resultate von Versuchen mitgetheilt, welche Uslar über dieses Verhalten angestellt hat. Man erhält dasselbe Resultat bei Einwirkung von Wasserstoffgas auf das blasgelbe Oxychlorid und auf das dunkelrothe Chlorid; das Product der Einwirkung ist metallisches Wolfram und nicht etwa eine niedrigere Oxydationsstufe. Das auf diese Art reducirte Wolfram bildet an dem Glas einen glänzenden, dunkel stahlfarbenen Metallspiegel, auf der vom Glas abgewendeten Seite zeigt es eine hellere matte Eisenfarbe. Es läfst sich theilweise in zusammenhängenden Rinden vom Glas ablösen, ist spröde und sehr hart, hat das spec. Gew. 16,54 (aus Stickstoffwolfram reducirtes pulverförmiges Wolfram ergab das spec. Gew. 17,5, aus krystallisirtem saurem wolframs. Kali durch Wasserstoffgas reducirtes das spec. Gew. 18,26). An der Luft erhitzt läuft es stahlblau an, entzündet sich dann und verbrennt zu gelber Säure, wobei indessen stets ein unverbrannter Kern im Innern bleibt. Das auf die angegebene Art reducirte Wolfram wird durch keine Säure, auch nicht durch Königswasser verändert, und auch von concentrirter Kalilauge nicht angegriffen, aber von einer Mischung von Kalilauge und unterchlorigs. Natron leicht gelöst. Bei einem Versuche, metallisches Wolfram durch Schmelzen von

(1) In der S. 15 angef. Abhandl. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 255; J. pr. Chem. LXV, 507.

Schwefelwolfram  $WS_2$  mit überschüssigem Cyankalium zu erhalten, bildete sich viel Schwefelcyankalium und schwarzes Schwefelwolfram  $WS_2$ , das durch neues Schmelzen mit Cyankalium nicht weiter verändert wurde. Wolfram.

Auch das Molybdän kann aus seinen Chloriden durch Molybdän. Wasserstoffgas bei der Glühhitze reducirt erhalten werden; es bildet an dem Glas einen glänzenden, hell stahlfarbenen Metallspiegel, an der vom Glas abgewendeten Seite ist es matt zinnweiss. Es lässt sich leicht vom Glas trennen und zeigt eine gewisse Geschmeidigkeit. In Gestalt eines wie geschmolzen aussehenden, matten Silber ähnlichen Metallblechs wurde das Molybdän auch aus Molybdänsäure erhalten, die in einem Porcellanschiffchen im Porcellanrohr bei starker Rothglühhitze durch trockenes Wasserstoffgas reducirt wurde.

Wicke (1) empfiehlt zur Zersetzung des natürlich vorkommenden molybdäns. Bleioxyds (Gelbbleierzes), dasselbe fein gepulvert mit etwa der dreifachen Menge concentrirten wässerigen Ammoniaks zu übergießen und in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff einzuleiten, bis sie intensiv dunkel-braunroth gefärbt ist, wo Schwefelmolybdän-Schwefelammonium in Lösung geht (ein Theil dieses Schwefelsalzes scheidet sich in dunkelgrünen, an der Luft sich rasch verändernden Prismen aus, welche in Wasser leicht mit intensiv-rothbrauner Färbung löslich sind), das ungelöst bleibende schwarze Pulver nach dem Abspülen mit Wasser nochmals mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff zu behandeln, und die verdünnte Lösung des Schwefelmolybdän-Schwefelammoniums mit Salzsäure zu versetzen, wo sich das Schwefelmolybdän als brauner flockiger Niederschlag ausscheidet, aus welchem reine Molybdänsäure dargestellt werden kann. — Wöhler (2) bemerkt dazu, dass man auch alles Molybdän als Schwefelsalz in Auflösung bringen kann, indem man

(1) Ann. Ch. Pharm. XCV, 373; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 56; J. pr. Chem. LXVII, 381. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCV, 374.

Molybdän.

das fein zerriebene Gelbbleierz mit starker Natronlauge erhitzt und allmählig Schwefelblumen hinzufügt.

Die Krystalle des *einfach-molybdäns. Ammoniaks*,  $\text{NH}_4\text{O}$ ,  $\text{MoO}_3$ , sind nach Marignac (1) monoklinometrisch und zeigen die Flächen  $0P \cdot \infty P \cdot \infty P \cdot \infty + P \cdot + 2P \infty$ ; es ist  $\infty P : \infty P$  im klinodiagonalen Hauptschnitt  $= 60^\circ 0'$ ,  $+ P : + P$  daselbst  $= 80^\circ 10'$ ,  $0P : \infty P = 109^\circ 10'$ ,  $0P : \infty P \infty = 131^\circ 3'$ ,  $0P : + 2P \infty = 111^\circ 22'$ ; die Krystalle verwittern, wohl durch Verlust an Ammoniak, an der Luft ziemlich rasch. — Das *zweifach-molybdäns. Ammoniak*,  $\text{NH}_4\text{O}$ ,  $\text{HO}$ ,  $2\text{MoO}_3$ , bildet nach Marignac monoklinometrische Krystalle, mit den Flächen  $\infty P \cdot (\infty P \frac{1}{2}) \cdot (\infty P 2) \cdot (\infty P \infty) \cdot (P \infty) \cdot (2P \infty) \cdot + (3P 3) \cdot + P \frac{1}{2} \cdot + P 6$ ; es ist  $\infty P : \infty P$  im klinodiagonalen Hauptschnitt  $= 150^\circ 24'$ ,  $(\infty P \infty) : (P \infty) = 102^\circ 24'$ ,  $(\infty P \infty) : (2P \infty) = 113^\circ 45'$ ,  $\infty P : (2P \infty) = 115^\circ 59'$ . Die Krystalle sind tafelförmig durch das Vorherrschen von  $(\infty P \infty)$ , und parallel dieser Fläche spaltbar.

In dem durch molybdäns. Ammoniak in phosphors. Salzen hervorgebrachten gelben Niederschlag (2) fand Nutzinger (3) nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  3,48 pC. Ammoniumoxyd, 3,82 Phosphorsäure, 92,70 Molybdänsäure.

Chrom.  
Chromsäure  
und chroms.  
Säure.

Zum Beweis dafür, daß die Chromsäure stärkere Säuren aus ihren Verbindungen austreibt und doch auch wiederum durch schwache Säuren aus ihren Verbindungen ausgetrieben werde, und als Stütze für die Betrachtungsweise, daß eine Base sich unter zwei auf sie einwirkende Säuren theile, führt Margueritte (4) folgende Versuche an. Eine verdünnte Lösung von zweifach-chromsaurem Kali (deren Färbung man mit der einer andern Portion derselben Lösung vergleicht, welche sich in einer gleich weiten Glasröhre befindet) wird heller gefärbt, wenn man ihr Krystalle von

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 75. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 412; f. 1851, 349. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 549. — (4) J. pharm. [3] XXVII, 21; J. pr. Chem. LXIV, 502.

Chlorkalium, salpeters. Kali oder Ammoniak, schwefels. Chromsäure und chroms. Salze. Kali oder Ammoniak zusetzt, was auf Bildung von einfach-chroms. Salz unter Austreibung von Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure hinweist. Bei Zusatz von bors. oder kohlen. Natron tritt gleichfalls hellere Färbung (im letztern Fall auch Entwicklung von Kohlensäure) ein, aber umgekehrt färbt sich eine Lösung von einfach-chroms. Kali bei Zusatz von Borsäure (vgl. unten) oder Einleiten von Kohlensäure durch Bildung von zweifach-chroms. Kali roth, und dieses Salz scheidet sich selbst nach längerem Einleiten von Kohlensäure in Krystallen ab.

Auch E. Schweizer (1) hat das Verhalten von schwächeren Säuren zum *chroms. Kali* untersucht. Bei der Mischung der Lösungen gleicher Aequivalente von zweifach-chroms. und einfach-kohlen. Kali entwickelt sich in der Kälte nur wenig Kohlensäure und die Flüssigkeit bleibt röthlich-gelb; es scheint sich hier zweifach-kohlen. Kali zu bilden; bei dem Kochen entweicht alle Kohlensäure. Kohlensäure in eine Lösung von einfach-chroms. Kali geleitet zersetzt dasselbe, namentlich bei 0°, und scheidet zweifach-chroms. Kali aus. Durch zweifach-kohlen. Kali wird eine Lösung von einfach-chroms. Kali selbst bei 0° nicht verändert. Borsäure zersetzt einfach-chroms. Kali nicht (vgl. oben); zweifach-chroms. Kali scheidet im Gegentheil aus Boraxlösung Borsäure aus. Wie die Borsäure verhält sich auch die Kieselsäure. Obschon einfach-chroms. Kali durch Essigsäure zu zweifach-chroms. wird, entweichen doch bei dem Abdampfen der gemischten Lösungen von zweifach-chroms. Kali und essigs. Kali Dämpfe von Essigsäure und es bleibt einfach-chroms. Kali zurück. Der Essigsäure ähnlich verhalten sich Ameisensäure, Buttersäure und Valeriansäure; aus einer Lösung von einfach-stearins. Kali wird aber schon in der Kälte durch zweifach-chroms.

(1) J. pr. Chem. LXV, 173. Eine frühere Angabe vgl. im Jahresber. f. 1854, 351.



Chroms.  
Salze.

Kali Stearinsäure ausgeschieden. Benzoësäure löst sich in einer Lösung von einfach-chroms. Kali reichlich unter Bildung von zweifach-chroms. Salz, aber bei dem Eindampfen bilden sich wieder einfach-chroms. Kali und freie Benzoësäure. Benzoës. Natron und zweifach-chroms. Kali zersetzen sich auch bei dem Eindampfen der Mischung der Lösungen nicht. Der Benzoësäure ähnlich verhält sich die Salicylsäure, aber die salicylige Säure wirkt auf einfach-chroms. Kali nicht zersetzend ein. Aus einer Lösung von neutralem harns. Kali wird durch zweifach-chroms. Kali Harnsäure abgeschieden.

Bei Versuchen zur Darstellung des *zweifach-chroms. Ammoniake* — dessen Zusammensetzung Darby (1) zu  $\text{NH}_3$ ,  $2\text{CrO}_3$ , Richmond und Abel (2) zu  $\text{NH}_4\text{O}$ ,  $2\text{CrO}_3$  gefunden hatten — erhielt Rammelsberg (3), indem er eine zur Hälfte mit Ammoniak neutralisirte Lösung von Chromsäure verdunsten liefs, ein braungelbes, stark efflorescirendes, beim Erhitzen unter Feuererscheinung sich zersetzendes Salz von nicht bestimmbarer Form, dessen Zusammensetzung sich zu  $\text{NH}_4\text{O}$ ,  $6\text{CrO}_3$ ,  $+ 10\text{HO}$  ergab. — Für das *chroms. Kalk-Kali*, dessen Krystallen nach Schweizer (4) die Formel  $\text{CaO}$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $+ \text{KO}$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $+ \text{HO}$ , nach Duncan (5)  $\text{CaO}$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $+ \text{KO}$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $+ 2\text{HO}$  zukommt, fand Rammelsberg die letztere Zusammensetzung bestätigt (6).

Schwefels.  
Chromoxyd-  
Kali.

Der Uebergang des krystallisirbaren violetten *schwefels. Chromoxyd-Kali's* durch Erwärmen in wässriger Lösung in die s. g. grüne unkrystallisirbare Modification war bald als auf der Existenz zweier isomerer Salze, bald auf einer Allotropie des in beiden Modificationen enthaltenen Chromoxyds, bald auf einer Spaltung des Doppelsalzes in die

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 416. — (2) Jahresber. f. 1850, 812. — (3) In der S. 15 angef. Abhandl. — (4) J. pr. Chem. XXXIX, 261; Berzelius' Jahresber. XXVII, 152. — (5) Jahresber. f. 1850, 812. — (6) Ueber die Krystallform vgl. Rammelsberg's krystallograph. Chemie, 268 und die Berichtungen in Pogg. Ann. XCIV, 517.

beiden es zusammensetzenden Salze, bald auf einem Verlust von chemisch gebundenem Wasser beruhend betrachtet worden. Dieser letzten, früher von Schrötter aufgestellten Ansicht schließt sich Loewel (1) an, welcher die Einwirkung der Wärme auf Chromalaun ausführlicher untersucht hat. Er fand, daß eine Spaltung der Bestandtheile dieses Salzes durch Erwärmen nicht anzunehmen ist, da aus den Lösungen, welche durch Erhitzen grün und unkrystallisirbar geworden sind, auch nach dem Concentriren sich kein schwefels. Kali ausscheidet; selbst wenn Chromalaun in einer Glasröhre eingeschmolzen bei 100° zum Schmelzen gebracht wird, scheidet die entstehende grüne Flüssigkeit bei dem Erkalten kein schwefels. Kali aus. — Die violetten Krystalle von Chromalaun  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 3  $\text{SO}_3$  + KO,  $\text{SO}_3$  + 24 HO verlieren bei mehrtägigem Verweilen in trockener Luft bei 25 bis 30° 12 Aeq. Wasser (diese betrachtet Loewel als Krystallisationswasser) und werden dabei lilafarbig; bei 100° entweicht eine neue Menge Wasser, und die Krystalle färben sich grün; durch allmähliges Erhöhen der Temperatur bis gegen 350° lassen sich auch die anderen 12 Aeq. Wasser austreiben, ohne daß Schmelzen einträte. Die vollständig entwässerten Krystalle sind grün und lösen sich ohne Rückstand in siedendem Wasser, aber bei einer 350° etwas übersteigenden Temperatur werden sie, ohne erheblichen Gewichtsverlust, rasch grünlichgelb und nun sind sie vollkommen unlöslich in siedendem Wasser. — Wenn der violette Chromalaun — durch Erhitzen oder Kochen der Lösung, oder auch durch Schmelzen der Krystalle in einer verschlossenen Glasröhre bei 100° — in die grüne unkrystallisirbare Modification übergeht, so verliert er, außer den 12 Aeq. Krystallisationswasser, mindestens noch weitere 6 Aeq. Wasser; die grüne Flüssigkeit trocknet bei 25 bis 30° in trockener Luft zu

Schwefels.  
Chromoxyd.  
Kali.

(1) Ann. ch. phys. [8] XLIV, 818; im Ausz. Compt. rend. XL, 1169; Instit. 1855, 193; Pharm. Centr. 1855, 458. Bemerkungen von Chevreul Compt. rend. XL, 1172; Instit. 1855, 194; Pharm. Centr. 1855, 460.

Schwefels.  
Chromoxyd-  
Kali.

einer dunkelgrünen Masse ein, welche auf  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 3  $\text{SO}_3$ , +  $\text{KO}$ ,  $\text{SO}_3$  kaum noch 6 Aeq. Wasser enthält. Loewel nimmt hiernach an, das grüne Salz enthalte 6 Aeq. Constitutionswasser weniger, als das violette. Das durch diesen Verlust an Constitutionswasser in die grüne Modification übergeführte Salz nimmt in wässriger Lösung auch bei niedrigerer Temperatur die 6 Aeq. Constitutionswasser nur äußerst langsam wieder auf; in einer solchen Lösung ist selbst nach monatelangem Stehen nicht alles schwefels. Chromoxyd-Kali in die violette krystallisirbare Modification übergegangen. Erkalten sehr concentrirte Lösungen der grünen Modification in zugeschmolzenen Röhren, so scheiden sie selbst nach jahrelanger Aufbewahrung keine Krystalle ab, obgleich auch unter diesen Umständen die grüne Modification allmählig Wasser aufnimmt und zu krystallisirbarem Salze wird; es bildet sich alsdann eine übersättigte Lösung, welche bei dem Oeffnen der Röhre sogleich eine reichliche Menge von violetterm Chromalaun abscheidet. — Werden Krystalle von Chromalaun in einer zugeschmolzenen Glasröhre bei  $100^\circ$  in ihrem Krystallisationswasser geschmolzen und dann die Temperatur auf  $200^\circ$  gesteigert, so verändert sich die grüne Flüssigkeit nicht und es scheidet sich Nichts aus. — Loewel erinnert noch an die von ihm früher (1) gemachte Beobachtung, daß aus einer Lösung von violetterm Chromalaun in der Kälte die Schwefelsäure durch Chlorbaryum vollständig ausgefällt wird, aus einer durch Erhitzen grün gewordenen nach dem Erkalten derselben Chlorbaryum aber die Schwefelsäure nur unvollständig niederschlägt. Er glaubt mit Hinblick auf diese Verschiedenheit in den chemischen Eigenschaften, und darauf, daß das erhitzt gewesene schwefels. Chromoxyd-Kali einen anderen Gehalt an Constitutionswasser besitzt und das bei dem Erhitzen verlorene Constitutionswasser nicht in kalter wässriger Lösung sofort wieder aufnimmt, — daß die Unterscheidung des violetten krystallisirbaren und des grünen

(1) Compt. rend. XX, 1864.

unkrystallisirbaren Salzes als bloßer Modificationen eine ungenügende sei.

Das aus einem Manganoxydulsalz durch Oxalsäure als weißer (mit einem Stich ins Rothe) pulveriger Niederschlag gefällte, bei 100 bis 120° wasserfrei werdende oxals. Manganoxydul hinterläßt nach Liebig (1), wenn es in einer Verbrennungsröhre erhitzt wird, unter Entwicklung gleicher Volume Kohlensäure- und Kohlenoxydgas reines *Manganoxydul* von grüner Farbe, welches bei Berührung mit einem glühenden Körper sich entzündet und zu Manganoxidoxydul verglimmt.

Nach J. Otto (2) ist der aus chlorammoniumhaltiger Lösung von Manganchlorür nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak an der Luft sich ausscheidende, zuerst dunklere, alsbald aber voluminöser und heller werdende Niederschlag nicht Oxydhydrat, sondern ein *Hydrat des Oxydoxyduls*  $Mn_2O_4$ ; bei hinlänglich langem Stehen der Flüssigkeit unter Zutritt der Luft und wiederholtem Ersetzen des verdunsteten Ammoniaks scheidet sich alles Mangan in Form eines dichten braunen Pulvers als Oxydoxydulhydrat ab, welchem etwas kohlen. Manganoxydul (durch Kochen mit Chlorammoniumlösung entfernen) und geringe Mengen eines sauerstoffreicheren Oxyds beigemengt sind. Im reinen Zustand erhält man dieses Oxydoxydulhydrat, wenn man in eine ammoniakalische Manganchlorürlösung feuchtes, fein zertheiltes Manganhyperoxydhydrat (3) einträgt und all-

(1) Ann. Ch. Pharm. XCV, 116; Chem. Gaz. 1855, 330. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 372; Chem. Gaz. 1855, 171; im Ausz. J. pr. Chem. LXIV, 512. — (3) Zur Darstellung des Hyperoxydhydrats fällt Otto Manganchlorürlösung durch überschüssig zugesetztes kohlen. Natron und sättigt die Flüssigkeit dann mit Chlor; das Hyperoxydhydrat wird durch Decantiren mit Wasser, welches zuerst (zur Entfernung von kohlen. Oxydul) mit Salpetersäure schwach angesäuert wird, ausgewaschen. Die leichte Desoxydation dieses Präparats ist nach Otto die Ursache, weshalb man nicht leicht darin das Verhältniß von Mangan und Sauerstoff der Formel  $MnO$ , genau entsprechend findet; er selbst fand in dem sorgfältigst dargestellten Präparat auf 10 Aeq. Mn 19 Aeq. O.

Mangan-  
oxyde.

mäßig erhitzt, wo das letztere bei einer gewissen Temperatur plötzlich zu Oxydoxydulhydrat wird (man setzt, um Beimengung von Hyperoxydhydrat zu vermeiden, von diesem nur so viel zu, daß noch etwas Mangansalz in Lösung bleibt); dasselbe bildet sich auch bei Einwirkung einer ammoniakalischen Lösung von schwefligs. Ammoniak auf Hyperoxydhydrat (langsam in der Kälte, rascher bei dem Erwärmen). Das reine Oxydoxydulhydrat ist lebhaft gelbbraun, mit einem Stich in's Rothbraune, scheidet sich dicht, fast körnig aus, wird durch Kochen mit Chlorammoniumlösung nicht verändert, wird durch verdünnte Säuren zu Manganoxydul und braunschwarzem Hyperoxydhydrat zerlegt; es enthält (wie getrocknet?) etwa 5 pC. Wasser.

Mangansalze.

Hinsichtlich der Frage, ob die *Manganoxydulsalze* im reinen Zustand farblos oder röthlich seien (1), hat sich Burin du Buisson (2) dahin ausgesprochen, die reinen wasserfreien Manganoxydulsalze seien auch in dem krystallisirten Zustande farblos und nur die wasserhaltigen zeigen die röthliche Färbung, welche durch das Krystallisationswasser bedingt sein müsse, während Reithner (3) der Ansicht ist, die röthliche Färbung beruhe auf einem Gehalt an Manganoxysalz.

Das *unterschwefels. Manganoxydul* krystallisirt nach Marignac (4) in rosenrothen, meistens undeutlichen Krystallen von der Zusammensetzung  $\text{MnO}, \text{S}_2\text{O}_5 + 6 \text{HO}$ ; bezüglich der näheren Beschreibung der (triklinometrischen) Krystallform derselben verweisen wir auf das Original.

Die bei dem Verdunsten einer Auflösung von *schwefels. Manganoxydul* bei 30 bis 40° sich bildenden Krystalle  $\text{MnO}, \text{SO}_3 + 4 \text{HO}$  sind nach Marignac (5) nicht, wie gewöhnlich angenommen wurde, rhombisch, sondern monoklinometrisch. Die beobachteten Flächen sind  $\infty \text{P} . (\infty \text{P} 2) . 0 \text{P}$ .

(1) Vgl. Jahresber. f. 1853, 358; f. 1854, 353. — (2) J. pharm. [3] XXVIII, 345. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 377. — (4) In der S. 16 angef. Schrift, 81. — (5) In der S. 16 angef. Schrift, 38.

( $P \infty$ ). +  $P \infty$ . -  $P \infty$ . Es ist im klinodiagonalen Hauptschnitt  $\infty P : \infty P = 133^\circ 16'$ ,  $(\infty P 2) : (\infty P 2) = 98^\circ 20'$ ,  $(P \infty) : (P \infty) = 119^\circ 36'$ ;  $0 P : (P \infty) = 149^\circ 48'$ ,  $0 P : + P \infty = 126^\circ 2'$ ,  $0 P : - P \infty = 127^\circ 9'$ ,  $0 P : \infty P = 90^\circ 48'$ . Die Krystalle zerfallen allmählig an der Luft. — An den bei 15 bis 20° gebildeten triklinometrischen Krystallen des Salzes  $MnO, SO_3 + 5 HO$  fand Marignac (wenn die gewöhnlich für die isomorphen Krystalle des schwefels. Kupferoxyds angenommene Stellung und Deutung der Flächen beibehalten wird)  $\infty \bar{P} \infty : \infty \bar{P} \infty = 77^\circ 2'$ ,  $\infty' P : \infty P' = 122^\circ 10'$ ,  $P' : \infty P' = 121^\circ 6'$ ; bezüglich der vollständigeren Resultate der Messungen an diesen Krystallen verweisen wir auf das Original.

Für die Zusammensetzung des krystallisirten *Manganchlorürs* fand Rammelsberg (1)  $MnCl + 4 HO$ ; die monoklinometrischen Krystalle (2) scheinen mit denen des wasserhaltigen Chlornatriums  $NaCl + 4 HO$  isomorph zu sein, während sich ein Isomorphismus derselben mit den von Schabus für Eisenchlorür als  $FeCl + 4 HO$  beschriebenen Krystallen (3) nicht ergibt. — Die Zusammensetzung des regulär krystallisirten Doppelsalzes mit Chlorammonium fand Rammelsberg =  $MnCl + NH_4Cl + HO$ ; Hauer (4) hatte für das regulär krystallisirte Doppelsalz die Zusammensetzung  $MnCl + NH_4Cl + 2 HO$  gefunden, Hautz (5)

(1) In der S. 15 angef. Abhandl. — (2) Die Krystallform fand Rammelsberg (krystallographische Chemie, 45) monoklinometrisch, das Verhältniß der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 1,1525 : 1 : 0,6445, den Winkel der geneigten Axen =  $80^\circ 35'$ , die Neigung  $\infty P : \infty P$  im klinodiagonalen Hauptschnitt =  $82^\circ 40'$ ,  $(P \infty) : (P \infty)$  daselbst =  $115^\circ 6'$ ,  $\infty P \infty : (P \infty) = 97^\circ 56'$ . Damit in Widerspruch stehen die Angaben von Schabus (Jahresber. f. 1854, 353). Marignac (in der S. 16 angef. Schrift, 19) fand für Krystalle, welche durch Abkühlen der Lösung oder bei freiwilligem Verdunsten der letzteren bei 15 bis 20° sich gebildet hatten, die Zusammensetzung  $MnCl + 4 HO$  und die von Rammelsberg beschriebene Krystallform. — (3) Jahresber. f. 1850, 327. — (4) Jahresber. f. 1854, 353. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 393.

früher ein monoklinometrisch krystallisirendes Doppelsalz  $2 \text{MnCl} + \text{NH}_4\text{Cl} + 4 \text{HO}$  beschrieben.

Arsen.

Vohl (1) hat darauf aufmerksam gemacht, daß graues Fließpapier — aus altem Papier verfertigt, welches theilweise mit arsenhaltiger Farbe bedruckt war — häufig arsenige Säure in erheblicher Menge enthält.

F. Kefßler (2) hat mit Hülfe der von ihm (vgl. den Bericht über analytische Chemie) beschriebenen volumetrischen Methode das Atomgewicht des Arsens und des Antimons ermittelt. Eine Versuchsreihe ergab ihm für das Arsen die Zahl 75,08, eine andere 75,24, mit den früheren Bestimmungen von Pelouze (75) und von Berzelius (75,2) also nahe zusammenfallend. Für das Antimon fand er dagegen die Zahlen 123,58 bis 123,84; die von Berzelius ermittelte Zahl ist 129. Metallisches Antimon wird durch saures chroms. Kali direct zu Antimonsäure oxydirt.

Arsenige  
Säure.

Nach Fresenius (3) wird das arsenigs. Natron in wässriger Lösung bei längerem Stehen, wenn die Luft Zutritt hat, allmählig zu arsens. Natron, und auch die länger aufbewahrte Lösung von arsenigs. Kali (*solutio arsenicalis Fowleri*) erwies sich ihm arsensäurehaltig. — F. Mohr (4) fand hingegen in Lösungen von arsenigs. Natron, welche bis zu 10 Monaten in lufthaltigen, lose verschlossenen Flaschen aufbewahrt gewesen waren, die arsenige Säure unverändert. Diese Lösungen enthielten neben dem arsenigs. auch kohlens. Natron; Mohr läßt es unentschieden, ob Gegenwart von caustischem Alkali die Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure befördere.

Antimon.

Nach Beobachtungen von G. Gore (5) scheidet sich

(1) Arch. Pharm. [2] LXXXII, 181; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 105. — (2) Pogg. Ann. XCV, 204; Pharm. Centr. 1855, 499; J. pr. Chem. LXVI, 132. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 384; Dingl. pol. J. CXXXV, 449; im Ausz. J. pr. Chem. LXV, 116. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 222; Dingl. pol. J. CXXXVII, 205; im Ausz. J. pr. Chem. LXV, 505. — (5) Phil. Mag. [4] IX, 73; Pogg. Ann. XCV, 173; J. pr. Chem. LXIV, 439; Instit. 1855, 148.

bei Einwirkung eines schwachen electricischen Stromes auf eine salzs. Lösung von Dreifach-Chlorantimon, wenn als positives Polende metallisches Antimon und als negatives Polende ein Kupferblech dient, an dem letzteren Antimon allmählig in Form einer silberglänzenden Platte aus, und wenn diese mäfsig durch einen Schlag erschüttelt oder mit einem harten Körper gerieben wird, so tritt eine Explosion unter Bildung einer kleinen Wolke von weifsem Dampf, zuweilen unter Lichtentwicklung und fast stets unter deutlicher Wärmeentwicklung ein; dabei findet ein Zerspringen des Metalls statt. Dasselbe zeigt sich bei dem aus einer Mischung gleicher Volume der salzs. Chlorantimonlösung und gesättigter Chlorammoniumlösung electrolytisch abgeschiedenen Metall. — R. Böttger (1) fand das Zerbersten des aus Chlorantimonlösung auf galvanischem Wege abgeschiedenen Antimons bei dem Ritzen (und auch unter Wasser) bestätigt; er vermuthet, dafs die Erscheinung auf der Bildung eines festen Antimonwasserstoffs bei der Electrolyse beruhe.

Mittheilungen von J. Lefort (2) über das Antimon, seine Reinigung und einige seiner Verbindungen enthalten Nichts, was hier ausführlicher zu besprechen wäre.

Mathieu Plessy (3) hat Angaben gemacht über die Bereitung des s. g. *Antimonsinnober*s (4) durch Zersetzung des Dreifach-Chlorantimons mittelst unterschwefl. Natrons. Der bei dem Erwärmen der Mischung der Lösungen entstehende glänzendrothe Niederschlag scheint nur hygroscopisches Wasser zu enthalten; er ergab 1,1 pC. Wasser, 26,7 Schwefel und (aus der Differenz bestimmt) 72,2 Antimon, wonach er, im Gegensatz zu früheren Behauptungen,  $SbS_3$  ist.

(1) Pogg. Ann. XCVII, 384. — (2) J. pharm. [3] XXVIII, 93. — (3) Aus d. Bull. de la soc. industr. de Mulhouse, 1855, Nr. 130 in Dingl. pol. J. CXXXVH, 198; Polytechn. Centralbl. 1855, 1451; Pharm. Centr. 1855, 905. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1849, 276. Ueber eine frühere Wahrnehmung des Antimonsinnober's vgl. Himly in Ann. Ch. Pharm. XLIII, 151.



Wismuth.

R. Schneider (1) fand, daß das Herausdringen von Wismuthkugeln aus erstarrendem Wismuth sich nur bei unreinem Metall zeigt, und daß die hervordringenden Kugeln, selbst wenn das angewendete Wismuth sehr unrein war, aus fast reinem Wismuth bestehen. Es scheint, daß die im unreinen Wismuth enthaltenen Verbindungen, namentlich das Schwefelwismuth, früher erstarren als das reine Metall, und zwar unter Ausdehnung, so daß letzteres hervogedrängt wird. Schneider glaubt, daß man hierauf eine vorläufige Reinigung des Wismuths gründen könne. Die Menge des bei dem Erstarren von unreinem Metall hervordringenden reineren Wismuths betrug 2,5 bis 3 pC. vom Gewicht des ersteren.

Wismuth-  
chlorür.

*Wismuthchlorür*  $\text{BiCl}_3$  bildet sich nach Schneider (2) bei der Einwirkung von Wasserstoffgas auf trockenes Ammonium-Wismuthchlorid ( $2 \text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{BiCl}_3$ ) bei etwa  $300^\circ$ ; unter Entwicklung von salzs. Dämpfen und Sublimation von Chlorammonium wird das Doppelsalz zu einer purpurrothen Masse, die dann allmähig zu einer fast schwarzen öligen Flüssigkeit schmilzt; letztere erstarrt bei dem Erkalten zu einer dunkelbraunen, stark hygroskopischen, bisweilen krystallinischen Masse, die neben Chlorammonium Wismuthchlorür  $\text{BiCl}_3$  enthält, sofern sie bei Einwirkung verdünnter Mineralsäuren sich auflösendes Wismuthchlorid und als schwarzes Pulver sich abscheidendes metallisches Wismuth giebt. Die vollständige Verjagung des Chlorammoniums und Reindarstellung des Wismuthchlorürs gelang indessen auf diese Weise nicht. Letztere Verbindung läßt sich aber rein erhalten, indem man 1 Th. gepulvertes Wismuth. und 2 Th. Quecksilberchlorür innig gemengt in Glasröhren ein-

(1) Pogg. Ann. XCVI, 494; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1855, 495; J. pr. Chem. LXVI, 189; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 196; Pharm. Centr. 1855, 701; Instit. 1855, 444; Phil. Mag. [4] XI, 18. — (2) Pogg. Ann. XCVI, 180; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1855, 559; J. pr. Chem. LXVI, 251; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 194; Pharm. Centr. 1855, 782; J. pr. Chem. LXVII, 36; Instit. 1856, 110.

geschmolzen während 3 bis 4 Stunden auf 230 bis 250° erhitzt, wo sich unten in der Röhre eine Schichte Quecksilber ansammelt und über dieser sich das Wismuthchlorür als eine schwarze geflossene Masse befindet; letztere löst sich, doch nur schwierig, von beigemischtem metallischem Wismuth und Quecksilber durch wiederholtes Umschmelzen in verschlossenen Röhren und längeres Erhitzen auf 230 bis 250°, wo sich die Verunreinigungen allmählig abscheiden, befreien. Das so erhaltene Präparat, von einer der Formel  $\text{BiCl}_3$ , nahe entsprechenden Zusammensetzung, ist eine schwarze, nicht krystallinische, stark hygroscopische Masse. Es wird durch Wasser unter Abscheidung von basischem Wismuthchlorid zersetzt; bei Einwirkung verdünnter Mineralsäuren löst sich Wismuthchlorid, während sich metallisches Wismuth als schwarzes Pulver abscheidet; Kali scheidet daraus unter schwarzer Färbung Wismuthoxydul ab, welches bald zu gelbem Oxyd wird. An der Luft erhitzt wird es schon bei etwa 300° zu Wismuthchlorid und metallischem Wismuth. Wismuthchlorid (sowie auch die Doppelsalze desselben) wird bei dem Schmelzen durch beigemischtes Chlorür dunkelviolett bis schwarz gefärbt.

Wismuth-  
chlorür.

Schneider fand ferner (1), daß das nach Berzelius' Vorgang durch Erhitzen von Selen und Wismuth dargestellte Selenwismuth nur schwierig rein erhalten wird, da bei der Schmelztemperatur der Verbindung sich schon leicht etwas Selen verflüchtigt; die entstehende Masse sieht indessen, auch wenn sie überschüssiges Wismuth enthält, homogen aus, da das Wismuth wahrscheinlich, wie in Schwefelwismuth, auch in Selenwismuth bei höherer Temperatur löslich ist. Das reine, durch Schmelzen von 1 Aeq. Wismuth mit 3 Aeq. Selen und nochmaliges Umschmelzen des Products unter erneuertem Zusatz von Selen bei abgehaltener Luft dargestellte *Selenwismuth*  $\text{BiSe}_3$  zeigt auf

Selenwis-  
muth.

(1) Pogg. Ann. XCIV, 628; im Ausz. J. pr. Chem. LXV, 358; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 192; Pharm. Centr. 1855, 481.

Selenwismuth.

frischen Bruchflächen hell-stahlgraue Farbe, Metallglanz und deutliches krystallinisch-blättriges Gefüge; es hat 6,82 spec. Gew., die Härte des Bleiglanzes, und läßt sich leicht pulvern. Durch concentrirte Salzsäure wird es selbst bei dem Kochen kaum bemerkbar angegriffen, durch Salpetersäure und Königswasser leicht und vollständig zersetzt. — Es bildet mit Chlorwismuth eine dem schwefelbasischen Chlorwismuth  $\text{BiCl}_3, 2 \text{ BiS}_3$  (1) entsprechende Verbindung. Durch Eintragen von gepulvertem Selenwismuth in schmelzendes Ammonium-Wismuthchlorid, Erhitzen der sich rothbraun färbenden Masse bis zu gleichmäßigem Sieden derselben und bis kein unverändertes Selenwismuth mehr wahrzunehmen ist, und Behandeln der erkalteten Masse mit verdünnter Salzsäure, welche die beim Abkühlen ausgeschiedenen kleinen Krystalle ungelöst läßt, erhält man letztere, das *selenbasische Chlorwismuth*  $\text{BiCl}_3, 2 \text{ BiSe}_3$ , rein. Diese Verbindung bildet kleine, dunkelstahlgraue, metallglänzende Krystallnadeln; sie wird durch Wasser auch beim Kochen nicht verändert, durch concentrirte Salzsäure auch beim Kochen nicht bemerkbar angegriffen, durch siedende concentrirte Salpetersäure aber leicht und vollständig zersetzt. Kochendes wässriges Kali oder eine Lösung von kohlen. Kali (letztere jedoch langsamer) zersetzt die Verbindung unter Entziehung des Chlors. Bei dem Erhitzen der Verbindung in einem Kohlensäurestrom verflüchtigt sich das Chlorwismuth unter Hinterlassung des Selenwismuths.

Zink.

Bolley (2) hat Beiträge zur Kenntniss der Molecular-eigenschaften des Zinks veröffentlicht. Er erinnert an die differirenden Angaben über das spec. Gewicht und die Krystallform des Zinks, das verschiedene Verhalten dieses Metalls in Beziehung auf Dehnbarkeit und Löslichkeit in Säuren, und sucht, ob nicht für einzelne dieser Eigenschaften Abhängigkeiten existiren. — Bezüglich des Ge-

(1) Jahresber. f. 1854, 357. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCV, 294; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 451; J. pharm. [3] XXVIII, 480.

füges des Zinks fand er, daß dasselbe wesentlich von der Temperatur abhängt, bis zu welcher es im geschmolzenen Zustand erhitzt gewesen war; bis fast zum Glühen erhitzt gewesenes Zink erstarrt, auch bei raschem Erkalten, mit blättrigem Gefüge; Zink, welches gerade bis zum Schmelzen erhitzt gewesen war, erstarrt, auch bei langsamem Erkalten, mit feinkörnigem Gefüge. Er fand für Zink, welches bis eben zum Schmelzen erhitzt gewesen, nach raschem Erkalten das spec. Gew. 7,16 bis 7,20, nach langsamem Erkalten 7,06 bis 7,19; für Zink, das bis fast zum Glühen erhitzt gewesen, nach raschem Erkalten das spec. Gew. 7,03 bis 7,18, nach langsamem Erkalten 7,03 bis 7,17. Das bis eben zum Schmelzen erhitzt gewesene Zink fand er erheblich dehnbarer, als das bis fast zum Glühen erhitzt gewesene. Bis eben zum Schmelzen erhitzt gewesenes und durch Eingießen in kaltes Wasser rasch abgekühltes Zink (*a*) löste sich, der feinen Zertheilung ungeachtet, nur sehr langsam in verdünnter Schwefelsäure, eben so stark erhitzt gewesenes aber langsam abgekühltes Zink (*b*) löste sich etwas rascher; aber bei weitem schneller wurde Zink gelöst, das bis nahe zum Glühen erhitzt gewesen und durch Eingießen in kaltes Wasser rasch (*c*) oder durch Ausgießen auf eine erwärmte Platte (*d*) langsam erkaltet war; nach zweistündigem Einwirken verdünnter Schwefelsäure unter sonst gleichen Umständen auf je 1 Grm. dieser verschiedenen Zinkproben blieben von *a* 0,870, von *b* 0,575, von *c* 0,145 Grm. und von *d* fast Nichts ungelöst zurück. Bolley wirft die Frage auf, ob nicht die ungleichen Eigenschaften des Zinks darauf beruhen, daß dasselbe dimorphe Zustände annehmen könne, und weist darauf hin, daß das spec. Volum des Zinks mit dem mehrerer als dimorph betrachteter Metalle, des Platins, Iridiums und Palladiums, nahe zusammen falle.

H. Sainte-Claire Deville (1) hat einige Bemerkungen.

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIII, 477; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 416.

Zinkverbindungen.

kungen über die Reduction des Zinkoxyds und der Alkalien veröffentlicht. Wird Zinkoxyd in einer weiten Porcellanröhre stark erhitzt und Wasserstoffgas langsam darüber geleitet, so erhält man nicht reducirtes Zink, sondern es setzt sich Zinkoxyd krystallinisch an anderen Stellen der Röhre an, während bei dem Ueberleiten eines raschen Stroms von Wasserstoffgas über Zinkoxyd, das in einer engen Röhre stark erhitzt wird, Reduction des Oxyds erfolgt. (Doch giebt Deville auch an, Zinkoxyd werde bei der Hitze, welche eine Berzelius'sche Lampe geben kann, durch Wasserstoff noch nicht reducirt.) Nach Deville findet in beiden Fällen Reduction statt, aber in dem langsamen Gasstrom wirkt das verflüchtigte Zink in den kühleren Theilen der Röhre wieder auf den zugleich gebildeten Wasserdampf und es erzeugt sich wiederum Zinkoxyd, während in dem rascheren Gasstrom das Zink alsbald an so kalte Stellen hingerissen wird, daß es hier abgesetzt nicht mehr auf den Wasserdampf einwirkt. Deville erinnert an ähnliche Erscheinungen der reciproken Affinität bei dem Natrium, welches bei Hellroth-Glühhitze das Kohlenoxydgas nicht zersetzt, bei Dunkelroth-Glühhitze aber in diesem Gas zu Natron wird, weshalb es bei der Natriumbereitung wesentlich darauf ankommt, den Natriumdampf und das Kohlenoxydgas möglichst rasch aus dem Reductionsgefäß in die Vorlage zu leiten und darin abzukühlen; der Zusatz von kohlen. Kalk zu dem Gemenge von Kohle und kohlen. Natron, und die Anwendung von Steinkohle an der Stelle der Holzkohle bei der Natriumbereitung wirken namentlich in der Beziehung auf die Vergrößerung der Ausbeute von Natrium, daß sie eine viel raschere und stärkere Gasentwicklung verursachen.

Bödeker (1) erhielt aus einer gesättigten Lösung von Zinkoxydhydrat in Natronlauge nach wochenlangem Stehen

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 358; J. pr. Chem. LXVI, 126; vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 435; f. 1852, 7.

derselben in einem verschlossenen Glase diamantglänzende Zinkverbindungen.  
 anscheinend reguläre Octaëder von der Zusammensetzung  $\text{ZnO}, 2 \text{HO}$  (nach dem Trocknen über Chlorcalcium); schon durch die Einwirkung von siedendem Wasser wurden sie matt weiß.

Eine Auflösung von neutralem schwefels. Zinkoxyd giebt bei dem Abdampfen bei 50 bis 55° nach Marignac (1) monoklinometrische Krystalle  $\text{ZnO}, \text{SO}_3 + 6 \text{HO}$ , welche mit dem S. 345 besprochenen Magnesiasalz isomorph sind und die dort angegebenen Flächen zeigen;  $\infty \text{P} : \infty \text{P}$  im klinodiagonalen Hauptschnitt =  $73^\circ 14', 0 \text{P} : \infty \text{P} = 98^\circ 35', 0 \text{P} : - \text{P} = 119^\circ$ .

Aus den Lösungen von Chlorzink und Chlorkalium oder Chlorammonium erhielt Rammelsberg (2) rhombisch krystallisirende (3) wasserfreie Doppelsalze  $\text{ZnCl} + \text{KCl}$  und  $\text{ZnCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ .

J. P. Cooke (4) hat bei weiterer Untersuchung der Legirungen von Zink und Antimon (5) gefunden, dafs bei dem Erstarren geschmolzener Mischungen mit 43 bis 70 pC. Zink sich Krystalle von der Form des s. g. Stibiotricincyls  $\text{SbZn}_3$  ausschieden, welche 43 bis 64 pC. Zink enthielten (die reine Verbindung  $\text{SbZn}_3$  enthält 43 pC. Zink), wobei die aus zinkreicherer Legirung sich bildenden Krystalle immer auch den gröfseren Zinkgehalt ergaben; bei dem Erstarren geschmolzener Mischungen mit 33 bis 20 pC. Zink schieden sich Krystalle von der Form des s. g. Stibio-bizincyls  $\text{SbZn}_2$  ab, welche 35 bis 21 pC. Zink enthielten (die reine Verbindung  $\text{SbZn}_2$  enthält 33 pC. Zink). Die Krystalle ergaben in allen Fällen ein kleineres spec. Gewicht, als sich nach den specifischen Gewichten der Be-

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 48. — (2) In der S. 15 angef. Abhandl. — (3) Ueber die Krystallform vgl. Rammelsberg's krystallographische Chemie, 205. — (4) Memoirs of the American Academy, new series, V, 337; Sill. Am. J. [2] XX, 222. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1854, 222.

standtheile und dem Mischungsverhältniß berechnet. Cooke erörtert ausführlich den Einfluß, welchen das Vorherrschen eines Bestandtheils in der erstarrenden Legirung auf die Zusammensetzung der sich bildenden Krystalle haben könne, und die Wirkung der Masse eines überschüssig vorhandenen Bestandtheils auf Abweichungen von dem Gesetz der Zusammensetzung nach bestimmten Proportionen.

Cadmium-  
Cadmiumver-  
bindungen.

R. F. Marchand (1) hatte angegeben, daß oxals Cadmiumoxyd nach dem Erhitzen bis zum Schmelzpunkt des Bleies grünes Suboxyd zurücklasse. A. Vogel d. j. (2) fand hingegen das auf diese Art erhaltene grünliche Pulver aus einem Gemenge von Cadmiumoxyd und metallischem Cadmium bestehend, welches letztere nach der Behandlung mit verdünnter Essigsäure als grauer, aus mikroskopischen glänzenden Metallkugeln bestehender Rückstand bleibt. Bei je niedrigerer Temperatur das oxals. Cadmiumoxyd zersetzt wird, um so mehr Cadmiumoxyd findet sich in dem Rückstand.

C. v. Hauer (3) hat mehrere Cadmiumverbindungen untersucht. — *Schwefels. Cadmiumoxyd* scheidet sich bei dem Concentriren der überschüssige Säure enthaltenden Lösung in der Siedehitze in warzenförmigen Krystallen mit der (schon von Kühn gefundenen) Zusammensetzung  $\text{CdO}, \text{SO}_3 + \text{HO}$  aus (bei  $100^\circ$  wird es wasserfrei). Das bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirte (auch das aus der wässerigen Lösung nach Zusatz von Alkohol sich abscheidende) schwefels. Cadmiumoxyd, dessen Form mit der der von Kopp und Rammelsberg (4) untersuchten Krystalle übereinstimmte, hält Hauer nach seinen Analysen für  $3(\text{CdO}, \text{SO}_3) + 8\text{HO}$  (5); die luftbeständigen Krystalle

(1) Pogg. Ann. XXXVIII, 145. — (2) J. pharm. [3] XXVIII, 356. — (3) Wien. Acad. Ber. XV, 23; J. pr. Chem. LXIV, 477; im Ausg. Pharm. Centr. 1855, 292; Chem. Gaz. 1855, 221; Chem. Soc. Qu. J. VIII, 250. — (4) Rammelsberg's krystallographische Chemie, 103. — (5) Rammelsberg (in der S. 15 angef. Abhandl.) fand für diese monoklinometrischen Krystalle des schwefels. Cadmiumoxyds, in welchen man früher nach Stromeyer 4 Aeq. Wasser angenommen hatte, die Zusammensetzung  $\text{CdO}, \text{SO}_3 + 3\text{HO}$ .

verlieren bei 100° nahezu 3 Aeq. Wasser, den Rest des Wassers bei schwachem Glühen; 1 Th. Wasser löst 0,59 wasserfreies Salz bei 23°, nicht viel mehr in der Hitze; die gesättigte wässerige Lösung kocht bei 102°. Das schwefels. Cadmiumoxyd-Ammoniak  $\text{CdO}, \text{SO}_3 + \text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_3 + 6 \text{HO}$  zeigt an seinen monoklinometrischen Krystallen nach Rammeisberg's Bestimmung die Flächen  $\infty \text{P} . (\infty \text{P} 2) . (\infty \text{P} 3) . (\infty \text{P} \infty) . \infty \text{P} \infty . 0 \text{P} . + \text{P} . - \text{P} . + \frac{1}{2} \text{P} \infty . (\text{P} \infty)$ ; es ist das Verhältniß der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 0,74315 : 1 : 0,4945, der Winkel der geneigten Axen = 72° 19';  $\infty \text{P} : \infty \text{P}$  im klinodiagonalen Hauptschnitt = 109° 24',  $0 \text{P} : + \text{P} = 135° 18'$ ,  $+ \text{P} : \infty \text{P} = 120° 21'$ . Das isomorphe Kalidoppelsalz ist schwieriger zu erhalten, da bei der Krystallisation sich zuerst vorzugsweise schwefels. Kali ausscheidet; es verwittert leicht. Aus der Lösung äquivalenter Mengen von schwefels. Cadmiumoxyd und schwefels. Natron krystallisirt erst nach starker Concentration ein Doppelsalz  $\text{CdO}, \text{SO}_3 + \text{NaO}, \text{SO}_3 + 2 \text{HO}$  in kleinen Warzen. — *Salpeters. Cadmiumoxyd* krystallisirt aus der stark concentrirten wässerigen Lösung in strahlig vereinigten Säulen und Nadeln mit der schon von Stromeyer gefundenen Zusammensetzung  $\text{CdO}, \text{NO}_3 + 4 \text{HO}$ ; es ist zerfließlich und schmilzt bei 100° in seinem Krystallwasser. — Die bei freiwilligem Verdunsten einer Lösung von Chlorcadmium in Ammoniak sich ausscheidende Verbindung von *Chlorcadmium und Ammoniak* (1) fand Hauer nach dem Trocknen zwischen Fließpapier =  $\text{CdCl} + \text{NH}_3$ . Bei dem Kochen von Cadmiumoxyd, Oxydhydrat oder kohlen. Cadmiumoxyd mit wässerigem Chlorammonium löst sich unter Ammoniakentwicklung viel Cadmium auf; die bei dem Abdampfen der Lösung sich ausscheidenden krystallinischen Rinden enthalten Chlorcadmium und Chlorammonium in wechselnden Mengen;

(1) Ueber solche Verbindungen vgl. Berzelius' Jahresber. XXIII, 214; diesen Jahresber. f. 1853, 368.



Cadmiumver-  
bindungen.

war aber das Kochen lange fortgesetzt, so scheidet sich aus dem erkaltenden Filtrat  $\text{CdCl} + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$  krystallinisch ab. — Hauer erhielt ferner zwei den früher (1) beschriebenen Chlorammonium-Doppelsalzen entsprechende Verbindungen von *Chlorcadmium* und *Chlorkalium*. Aus der wässerigen Lösung von 1 bis 2 Aeq. Chlorkalium auf 1 Aeq. Chlorcadmium scheidet sich bei langsamem Verdunsten oder bei rascherem Abdampfen  $2 \text{CdCl} + \text{KCl} + \text{HO}$  in seidglänzenden feinen Nadeln ab, welche leichtlöslich sind, bei gewöhnlicher Temperatur sich nicht verändern, bei  $100^\circ$  wasserfrei werden, bei stärkerem Erhitzen schmelzen und einen Theil ihres Chlorgehalts verlieren. Aus der von den vorhergehenden Krystallen getrennten Mutterlauge oder der Lösung von wenigstens 3 Aeq. Chlorkalium auf 1 Aeq. Chlorcadmium krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten  $\text{CdCl} + 2 \text{KCl}$  in großen wasserhellen Krystallen (2); es ist etwas weniger löslich, als das vorhergehende Salz, welchem es sich sonst ähnlich verhält. — Aus einer Lösung gleicher Aequivalente *Chlorcadmium* und *Chornatrium* scheidet sich ein Doppelsalz in kleinen trüben warzenförmigen Krystallen aus, lufttrocken  $\text{CdCl} + \text{NaCl} + 3 \text{HO}$  (2 Aeq. Wasser entweichen bei  $100^\circ$ , das dritte bei 150 bis  $160^\circ$ ). — Aus der Lösung gleicher Aequivalente *Chlorcadmium* und *Chlorbaryum* scheiden sich große glänzende Krystalle  $\text{CdCl} + \text{BaCl} + 4 \text{HO}$  aus (3), welche luftbeständig sind,

(1) Jahresber. f. 1854, 360. — (2) Hauer theilt mit, daß die Form dieser Krystalle nach Rammelsberg's Bestimmung das Rhombendodekaëder sei, gewöhnlich durch Zurücktreten oder Verschwinden von 6 in Einer Zone liegenden Flächen rhomboëdrisch verzerrt. Die Krystalle des entsprechenden Ammonium-Doppelsalzes hatte Hauer früher (Jahresber. f. 1854, 360) als Rhomboëder beschrieben. Haidinger fand (Wien. Acad. Ber. XVII, 189), daß die Krystalle von  $\text{CdCl} + 2 \text{KCl}$  wirklich rhomboëdrisch sind, mit den Flächen  $\text{R} \cdot \infty \text{P} 2$ ;  $\text{R} : \text{R}$  in den Endkanten  $= 119^\circ 48'$ ; die Krystalle sind optisch-einaxig und zwar positiv; sie sind häufig, mit  $\infty \text{R}$  als Zusammensetzungsfäche, zu Zwillingen verwachsen. — (3) Enthält die Lösung überschüssiges Chlorbaryum, so bilden sich zuerst kleine Krystalle eines in Wasser schwerer löslichen Salzes, dessen Gehalt an Chlorcadmium sich schwankend ergab.

bei 100° 2, bei 160° die anderen 2 Aeq. Wasser verlieren und bei dem Glühen unter Verlust von etwas Chlor zu einer farblosen, nicht krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmelzen; die Krystalle sind nach Rammelsberg's Bestimmung monoklinometrisch, mit dem Verhältniß der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 0,8405 : 1 : 0,5128, und der Neigung der schief stehenden Axen = 75°45'; die Krystalle zeigen  $\infty P . \infty P \infty . (\infty P \infty) . + P . - P . 0 P . (2 P \infty)$ ; es ist  $\infty P : \infty P \infty = 140^\circ 50'$ ,  $\infty P : 0 P = 101^\circ 0'$ ,  $0 P + P = 137^\circ 40'$ . — Eine Lösung gleicher Aequivalente *Bromcadmium und Bromkalium* giebt zuerst eine in seideglänzenden Nadeln sich ausscheidende Verbindung  $2 \text{CdBr} + \text{KBr} + \text{HO}$  und dann Krystalle von  $\text{CdBr} + 2 \text{KBr}$ ; beide Verbindungen stimmen in den Eigenschaften mit den entsprechenden Chlorverbindungen überein.

Hauer hat ferner, nachdem er einige allgemeinere Bemerkungen über die *Verbindungen des Chlorcadmiums mit basischen Chlormetallen* vorausgeschickt (1), noch über mehrere derselben speciellere Angaben mitgetheilt (2). — *Baryumverbindungen.* Aus der Lösung von 1 bis 2 Aeq. Chlorbaryum auf 1 Aeq. Chlorcadmium krystallisirt die S. 392 erwähnte Verbindung  $\text{CdCl} + \text{BaCl} + 4 \text{HO}$ ; aus der Lösung von 2 bis 3 Aeq. Chlorcadmium auf 1 Aeq. Chlorbaryum, nach vorgängiger Abscheidung der vorhergehenden Verbindung oder sogleich,  $2 \text{CdCl} + \text{BaCl} + 5 \text{HO}$  in harten luftbeständigen Octaëdern und Tetraëdern, welche bei 100° langsam 2, bei 145 bis 150° weitere 2, bei 160° das letzte Aeq. Wasser verlieren. — Aus der Lösung von 1 bis 2 Aeq. Chlorcadmium auf 1 Aeq. Chlorstrontium krystallisirt eine *Strontiumverbindung*  $2 \text{CdCl} + \text{SrCl} + 7 \text{HO}$  in wasserhellen zugespitzten Säulen. — *Calciumverbindungen.* Aus der Lö-

(1) Wien. Acad. Ber. XVI, 409; J. pr. Chem. LXVI, 176; Pharm. Centr. 1855, 681; Chem. Gaz. 1855, 481. — (2) Wien. Acad. Ber. XVII, 381; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 787; Chem. Gaz. 1856, 1.

Cadmiumverbindungen.

sung von  $1\frac{1}{2}$  Aeq. Chlорcalcium auf 2 Aeq. Chlorcadmium krystallisirt  $2 \text{ CdCl} + \text{CaCl} + 7 \text{ HO}$  in zerfließlichen, sternförmig gruppirten, zugeshärften Säulen; bei dem Abkühlen einer heifs concentrirten, 2 Aeq. Chlorcadmium auf 1 Aeq. Chlорcalcium enthaltenden Lösung  $\text{CdCl} + 2 \text{ CaCl} + 12 \text{ HO}$  in zerfließlichen grossen Krystallen. — *Magnesiumverbindungen.* Aus der Lösung von 1 bis 2 Aeq. Chlorcadmium auf 1 Aeq. Chlormagnesium krystallisirt  $2 \text{ CdCl} + \text{MgCl} + 12 \text{ HO}$  in grossen wasserhellen Säulen; aus der Lösung von 2 Aeq. Chlormagnesium auf 1 Aeq. Chlorcadmium  $\text{CdCl} + 2 \text{ MgCl} + 12 \text{ HO}$  in zerfließlichen tafelförmigen Krystallen. — Aus der syrupdicken Lösung von 2 Aeq. Chlorcadmium auf 1 Aeq. Chlormangan krystallisirt die *Manganverbindung*  $2 \text{ CdCl} + \text{MnCl} + 12 \text{ HO}$  in blafs-rosenrothen bis farblosen Säulen; eine 2 MnCl auf 1 CdCl enthaltende Verbindung liess sich nicht darstellen. — Aus der Lösung äquivalenter Mengen Eisenchlörür und Chlorcadmium krystallisirt die *Eisenverbindung*  $2 \text{ CdCl} + \text{FeCl} + 12 \text{ HO}$  in farblosen, an der Luft sich bald grün und gelb färbenden Säulen, aus der Lösung von  $1\frac{1}{2}$  Aeq. Kobaltchlörür auf 2 Aeq. Chlorcadmium die *Kobaltverbindung*  $2 \text{ CdCl} + \text{CoCl} + 12 \text{ HO}$  in etwas zerfließlichen Säulen von der Farbe des Kobaltchlörürs, und unter denselben Verhältnissen die entsprechende *Nickelverbindung* in dunkelgrünen Säulen. — Aus einer Lösung gleicher Aequivalente Kupferchlorid und Chlorcadmium krystallisirt die *Kupferverbindung*  $\text{CdCl} + \text{CuCl} + 4 \text{ HO}$  in feinen glänzenden, büschelförmig vereinigten Säulen, welche noch feucht grün, nach dem Trocknen blau sind. — Bezüglich der von Hauer gegebenen Zusammenstellungen und allgemeineren Betrachtungen müssen wir auf die oben citirten Abhandlungen verweisen.

Zinn.  
Zinnoxidul.

Oxals. Zinnoxidul und daraus reines Zinnoxidul lassen sich nach Liebig (1) nach dem S. 379 bei Manganoxidul angegebenen Verfahren darstellen. Nach A. Vogel d. j. (2)

(1) In der S. 379 angef. Abhandl. — (2) N. Jahrb. Pharm. IV, 193.

ist der nach dem Erhitzen von getrocknetem oxals. Zinn-<sup>Zinnoxydul.</sup> oxydul bei abgehaltener Luft bleibende schwarze Rückstand nicht immer reines Zinnoxydul, sondern er kann bis zu 4 pC. Kohlensäure enthalten; wurde bei der Zersetzung die Hitze bis zum beginnenden Erweichen des böhmischen Glases gesteigert, so hinterblieb kohlenstoffsaures Oxydul, welches aber licht-schiefergrau, dichter und weniger leicht zu Zinnoxyd verbrennend war, als das bei niedrigerer Temperatur dargestellte.

Zur Darstellung von fein zertheiltem Zinnoxyd (als <sup>Zinnoxyd.</sup> Polirmittel dienender Zinnasche) erhitzt A. Vogel d. j. (1) das aus Zinnchlorürlösung durch Oxalsäure gefällte, ausgewaschene und getrocknete oxals. Zinnoxydul in kleinen Portionen in einem flachen Gefäße unter stetem Umrühren, wo schon weit unter der Rothglühhitze unter beträchtlicher Volumvermehrung äußerst zartes und leichtes Zinnoxyd entsteht, welches dann zur Zerstörung noch beigemengten oxals. Zinnoxyduls etwas stärker erhitzt werden kann.

Rammelsberg (2) fand für das zinns. Natron, das er in kleinen unbestimmbaren, in Wasser vollständig löslichen Krystallen erhielt, die Zusammensetzung  $\text{NaO}, \text{SnO}_2 + 3 \text{HO}$ , in Uebereinstimmung mit den früheren Versuchen Moberg's.

Nach Haefely (3) scheidet sich nach Zusatz von überschüssiger Salpetersäure zu einer Lösung von zinns. Natron und vorwaltendem arsens. Natron ein weißer gallertartiger Niederschlag aus, welcher bei gewöhnlicher Temperatur zu durchsichtigen Stücken von der Zusammensetzung  $2 \text{SnO}_2, \text{AsO}_3 + 10 \text{HO}$  eintrocknet (bei  $120^\circ$  wird derselbe wasserfrei). Ueberschüssige Phosphorsäure giebt mit Zinnoxyd eine Verbindung  $2 \text{SnO}_2, \text{PO}_3 + 10 \text{HO}$ . —

(1) Kunst- und Gewerbebl. f. Bayern, 1855, 85; Pharm. Centr. 1855, 418; Dingl. pol. J. CXXXVI, 318. — (2) In der S. 15 angef. Abhandl. — (3) Phil. Mag. [4] X, 290; Pharm. Centr. 1855, 833; J. pr. Chem. LXVII, 209.

**Zinnoxid.** Werde die erwähnte Verbindung von Arsensäure und Zinnoxid mit überschüssigem Natron behandelt, so zerfalle sie entsprechend der Gleichung :  $2(2\text{SnO}_2, \text{AsO}_5) + 9\text{NaO} = 3(\text{NaO}, \text{SnO}_2) + 6\text{NaO}, \text{SnO}_2, 2\text{AsO}_5$ . Letztere Verbindung krystallisire zuerst in seideartigen Nadeln mit beträchtlichem (48 pC.) Wassergehalt; sie entstehe auch bei dem Kochen von 2 Aeq. dreibasisch-arsens. Natron mit 1 Aeq. Zinnoxidhydrat.

**Chlorzinn.** Rammelsberg (1) fand für das aus der Lösung von Zinnchlorür und Chlorkalium in rhombischen Formen (2) auskrystallisirende Doppelsalz die Zusammensetzung  $\text{SnCl} + \text{KCl} + \text{HO}$ ; er erhielt auch ein dem vorhergehenden isomorphes und entsprechend zusammengesetztes Ammonium-Doppelsalz. — Für das Doppelsalz von Zinnchlorid und Chlorkalium bestätigte er die Formel  $\text{SnCl}_2 + \text{KCl}$ , und er fand, daß es in regulären Formen krystallisirt wie das entsprechende Ammonium-Doppelsalz  $\text{SnCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ .

**Schwefelzinn.** Einfach-Schwefelzinn kann nach R. Schneider (3) leicht rein und zwar im krystallinischen Zustande in der Art erhalten werden, daß man den durch Fällen von Zinnoxidullösungen mittelst Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag nach dem Trocknen in kleinen Portionen, so lange er noch aufgenommen wird, in wasserfreies schmelzendes Zinnchlorür einträgt, wo eine dunkelbraune Flüssigkeit entsteht, welche bei dem Erkalten das Einfach-Schwefelzinn in Blättchen ausscheidet. Nach der Entfernung des Zinnchlorürs durch Behandeln mit stark verdünnter Salzsäure und Abschlämmen eines schwarzbraunen Pulvers (wahrscheinlich amorphen Einfach-Schwefelzinns) erhält man  $\text{SnS}$  in Form kleiner dünner, dunkelbleigrauer und metallglänzender, fettig anzufühlender und schwierig zu pulvernder Blättchen von 4,973 spec. Gew., welche durch selbst

(1) In der 8. 15 angef. Abhandl. -- (2) Hinsichtlich der Krystallform vgl. Rammelsberg's krystallographische Chemie, 211. — (3) Pogg. Ann. XCV, 169; J. pr. Chem. LXV, 249; Pharm. Centr. 1855, 875.

kochende Salpetersäure nur langsam angegriffen, durch kochende Salzsäure aber leicht unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt werden.

Hausmann (1) hat die vorhandenen Angaben über die Krystallisation des Bleioxyds zusammengestellt und einige Beobachtungen über krystallinische Bleiglätte und das krystallinische Erstarren von geschmolzenem Bleioxyd mitgetheilt. Er kommt zu der Schlusfolgerung, daß nur rhombische Krystallform für das Bleioxyd mit Sicherheit nachgewiesen ist; die abweichenden Angaben können zum Theil dadurch veranlaßt sein, daß das geschmolzene Bleioxyd zu Aggregaten zahlreicher Krystallindividuen erstarrt, und solche Aggregate Formen anderer Krystallsysteme ähnlich sehen können.

Blei.  
Bleioxyd.

Muck (2) erhielt bei der Darstellung des Bleihyperoxyds nach dem von Wöhler (3) angegebenen Verfahren ein mit Chlorblei verunreinigtes Präparat. Nach Geuther (4) hingegen erhält man nach jenem Verfahren bei Anwendung von reinem oder von chlornatriumhaltigem kohleens. Natron (im letzteren Falle wurde die Lösung des essigs. Bleioxyds allmähig und unter starkem Umschütteln zu der des kohleens. Natrons gesetzt) ein, nach dem Auswaschen, von Chlor ganz freies Bleihyperoxyd.

Bleihyper-  
oxyd.

A. Engelhardt (5) hat die Einwirkung der Chlormetalle auf Jodblei untersucht. Nur Eisenchlorid und Kupferchlorid scheiden aus dem Jodblei, wie aus den Jodmetallen überhaupt, freies Jod ab; die übrigen Chlormetalle zersetzen sich ganz oder theilweise mit Jodblei nach doppelter Wahlverwandtschaft, und namentlich wenn das Jodblei im Ueberschuß vorhanden ist, bilden sich in wechselnden Verhältnissen zusammengesetzte Verbindungen, die als Jodblei zu

Bleisalze.

(1) Nachrichten v. d. Univ. u. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, 1855, Nr. 4, 40. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 546. — (3) Jahresber. f. 1854, 362. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 382. — (5) Petersb. Acad. Bull. XIV, 145; J. pr. Chem. LXVII, 293; Pharm. Centr. 1855, 817.

**Bleisalze.** betrachten sind, in welchem ein Theil des Jods durch Chlor ersetzt ist. Engelhardt hat mehrere solcher Verbindungen, welche übrigens keine constanten charakteristischen Merkmale haben, ausführlicher untersucht.

A. Vogel d. j. (1) untersuchte den aus der Lösung von basisch-essigs. Bleioxd auf Zusatz von salpeters. Kali oder salpeters. Natron sich ausscheidenden Niederschlag. Er ist bei Anwendung concentrirter Lösungen klebrig, aber nach einiger Zeit krystallinisch werdend, bei Anwendung verdünnter Lösungen körnig-krystallinisch. Er löst sich schwer in wässrigem salpeters. Kali, er ist löslich in überschüssigem basisch-essigs. Bleioxyd. Er löst sich schwer in siedendem Wasser und scheidet sich bei dem Abkühlen in warzenförmig vereinigten Krystallnadeln ab, die in größeren Mengen grünlich erscheinen und nach dem Trocknen bei  $100^{\circ}$   $3 \text{ PbO}$ ,  $\text{NO}_3$  +  $3 \text{ HO}$  sind (erst bei  $205^{\circ}$  im leeren Raum wird dieses Salz wasserfrei). 1 Th. wasserhaltiges Salz löst sich in 119,2 Th. kalten, in 10,5 Th. siedenden Wassers. — Das von Berzelius (2) untersuchte dreifach-basisch-salpeters. Bleioxyd unterscheidet sich von dem hier beschriebenen wesentlich im Wassergehalt.

Die milchweissen, an feuchter Luft etwas zerfließlichen Krystalle des *chlors. Bleioxyds*,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ClO}_3$  +  $\text{HO}$ , sind nach Marignac (3) monoklinometrisch und mit den analog zusammengesetzten Krystallen des chlors. Baryts isomorph; sie zeigen meistens nur  $\infty \text{ P}$  und  $0 \text{ P}$ , seltener auch  $\infty \text{ P } \infty$ , ( $\infty \text{ P } \infty$ ) und  $-\text{P } \infty$ ; es ist  $\infty \text{ P} : \infty \text{ P}$  im klinodiagonalen Hauptschnitt =  $82^{\circ}40'$ ,  $0 \text{ P} : \infty \text{ P } \infty = 93^{\circ}0'$ ,  $0 \text{ P} : -\text{P } \infty = 141^{\circ}26'$ ,  $0 \text{ P} : \infty \text{ P} = 91^{\circ}59'$ .

Marignac (4) hat auch die *Verbindungen des Bleioxyds mit der Ueberchlorsäure* untersucht. Einfach-überchlors.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 96; Pharm. Centr. 1855, 358; J. pr. Chem. LXV, 121. — (2) L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., III, 147. — (3) In der S. 16 angef. Schrift, 59. — (4) In der S. 16 angef. Schrift, 63.

Bleioxyd ist äußerst leichtlöslich; seine Lösung wird bei dem Verdunsten zu einer Masse undeutlicher spiefziger Krystalle. Bei dem Kochen einer concentrirten Lösung dieses Salzes mit kohlen. Bleioxyd erhält man eine Lösung von basischem Salz, welche bei dem Verdunsten, wenn der Ueberschufs an Basis sehr groß ist, undeutliche glanzlose Krystalle giebt, die bei Einwirkung von Wasser zu löslichem zweifach-basischem Salz und einem weißen unlöslichen Rückstand (wahrscheinlich einem Salz mit großem Ueberschufs an Basis) zerfallen. Ist der Ueberschufs an Basis in der Lösung weniger groß, oder läßt man die wie eben angegeben erhaltene und von dem unlöslichen Rückstand getrennte Lösung von zweifach-basischem Salz verdunsten, so erhält man ein Salz  $2\text{PbO}, \text{ClO}_7 + 2\text{HO}$  in zweierlei, wesentlich verschiedenen Formen. Welche dieser Formen sich bilde, hängt nicht ab von der Temperatur (die zweierlei Krystalle scheiden sich bisweilen in derselben Flüssigkeit neben einander aus), vielleicht von der Anwesenheit etwas überschüssiger Basis, welcher Umstand die Bildung der zweiten Art von Krystallen zu befördern scheint. Die eine Art von Krystallen verliert an der Luft Glanz und Durchsichtigkeit nicht; an den monoklinometrischen Krystallen zeigen sich die Flächen  $\infty P . 0 P . + P \infty . + 2 P \infty . + 2 P 2$ ; es ist  $\infty P : \infty P$  im klinodiagonalen Hauptschnitt  $= 71^\circ 50'$ ,  $0 P : \infty P = 105^\circ 24'$ ,  $0 P : + P \infty = 112^\circ 1'$ ,  $0 P : + 2 P \infty = 87^\circ 3'$ . Die zweite Art von Krystallen wird nach dem Herausnehmen aus der Flüssigkeit matt; an den monoklinometrischen Formen finden sich die Flächen  $\infty P . (P \infty) . + P \infty . - P \infty . + (2 P 2)$ ; es ist im klinodiagonalen Hauptschnitt  $\infty P : \infty P = 90^\circ 17'$ ,  $(P \infty) : (P \infty)$  daselbst  $= 113^\circ 2'$ ,  $+ P \infty : - P \infty = 112^\circ 39'$ ,  $\infty P : + P \infty = 111^\circ 44'$ ,  $\infty P : - P \infty = 114^\circ 32'$ . — In einer jahrelang aufbewahrten Lösung von basisch-überchlors. Bleioxyd fanden sich kleine glänzende rhombische Krystalle ausgeschieden, deren Zusammensetzung (auch nach dem Umkrystallisiren) der Formel  $2\text{PbO}, \text{ClO}_7 + 3\text{HO} + \frac{1}{2}(\text{KO}, \text{ClO}_7)$



**Bleisalz.** entsprach und welche nicht wieder dargestellt werden konnten; sie zeigten die Combination  $\infty P \cdot P \cdot \frac{1}{2} P \cdot OP$ .  $\infty \ddot{P} \infty \cdot 2 \ddot{P} \infty$ ; es ist  $P : P$  im brachydiagonalen Hauptschnitt  $= 117^{\circ} 59'$ , im makrodiagonalen Hauptschnitt  $= 96^{\circ} 6'$ ,  $OP : P = 122^{\circ} 26'$ ,  $OP : \frac{1}{2} P = 141^{\circ} 48'$ ,  $2 \ddot{P} \infty : 2 \ddot{P} \infty$  im brachydiagonalen Hauptschnitt  $= 55^{\circ} 0'$ ,  $\infty P : \infty P$  selbst  $= 104^{\circ} 46'$ .

**Eisen.** Wöhler (1) empfahl zur Darstellung von fein zertheiltem Eisen für medicinische Zwecke, reines Eisenvitriol zu entwässern, ihn mit dem 2- bis 3fachen Gewicht trockenen Chlornatriums gemengt in einem bedeckten hessischen Tiegel bis zum Glühen und Schmelzen zu erhitzen, die erkaltete Masse mit Wasser auszuziehen, über das rückständige krystallinische Eisenoxyd nach dem Auswaschen und Trocknen in einem Rohr von schwer schmelzbarem Glas oder Eisen getrocknetes Wasserstoffgas streichen zu lassen, nach dem Austreiben der atmosphärischen Luft bis zum vollen, aber nicht zu starken Glühen zu erhitzen, so lange sich noch Wasser bildet, den Inhalt des Rohrs dann bei stetem Durchleiten von Wasserstoff erkalten zu lassen, und das Eisen erst nach völligem Erkalten (weil es sich sonst entzündet) herauszunehmen. Das so dargestellte reducirte Eisen bildet poröse, leicht zerreibliche, graue Blättchen und giebt ein leichtes graues Pulver. — Später hat Wöhler (2) noch mitgetheilt, daß die vorherige Entwässerung des Eisenvitriols unnöthig ist. Ein anderes von ihm angegebenes Verfahren ist, das aus concentrirter Eisenvitriollösung durch heiß gesättigte Oxalsäurelösung gefällte oxals. Eisenoxydul nach dem Trocknen im Wasserstoffstrom zu reduciren. Die Reduction geht schon bei schwacher Hitze vor sich; doch muß das Eisenpulver bis zum sicht-

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 125; J. pr. Chem. LXV, 126; Pharm. Centr. 1855, 367; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 459; Dingl. pol. J. CXXXVI, 211; Chem. Gaz. 1855, 246; Pharm. J. Trans. XIV, 575. —  
 (2) Ann. Ch. Pharm. XCV, 192.

baren Glühen erhitzt werden, weil es sonst auch nach vollständigem Erkalten pyrophorisch ist.

Das durch Erhitzen von getrocknetem oxals. Eisen-Eisenoxydul. oxydul bei abgehaltener Luft erhaltene Eisenoxydul ist nach Liebig (1) nicht ganz frei von metallischem Eisen, jedoch das reinste Eisenoxydul, was sich wasserfrei darstellen läßt; es entzündet sich an der Luft von selbst und verbrennt zu Eisenoxyd. Vgl. oxals. Eisenoxydul.

Seit längerer Zeit liegen Beobachtungen dafür vor, daß Eisenoxydhydrat. die Oxyde  $R_2O_3$ -Hydrate von sehr verschiedenem Verhalten gegen Säuren bilden können, und daß Temperatureinflüsse und längeres Aufbewahren ein Hydrat in das andere übergehen lassen können. So war für das Eisenoxydhydrat angegeben, es werde durch längeres Aufbewahren unter Wasser schwerer löslich in Säuren (2); für das Thonerdehydrat war dasselbe angegeben (3), und W. Crum (4) hatte später gefunden, daß bei längerem Erwärmen von essigs. Thonerde die Essigsäure entweicht und ein in den stärkeren Säuren unlösliches, in Essigsäure und Wasser lösliches Thonerdehydrat sich bildet, welches bei 100° getrocknet  $Al_2O_3 + 2HO$  ist. — Péan de Saint Gilles (5) hat jetzt Untersuchungen über den Einfluß der Wärme auf das Eisenoxyd angestellt und gefunden, daß hier eine Modification dieser Verbindung entstehen kann, deren Eigenschaften von denen des gewöhnlichen Eisenoxyds höchst verschieden sind. Wird das gewöhnliche, aus Eisenchlorid durch Ammoniak gefällte und vollständig ausgewaschene Eisenoxydhydrat (für das im leeren Raume getrocknete wurde die Zusammensetzung  $2Fe_2O_3 + 3HO$  gefunden)

(1) In der S. 379 angef. Abhandl. — (2) Vgl. Berzelius' Jahresber. XXVII, 103; diesen Jahresber. f. 1851, 358; f. 1853, 870; f. 1854, 363. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 398. — (4) Jahresber. f. 1853, 847. — (5) Ann. ch. phys. [3] XLVI, 47; im Ausz. Compt. rend. XL, 568, 1243; Instit. 1855, 101; J. pharm. [3] XXVII, 864; J. pr. Chem. LXVI, 137; Pharm. Centr. 1855, 278. Bericht von Thénard Compt. rend. XLII, 81; Dingl. pol. J. CXXXIX, 280.

Eisenoxyd-  
hydrat.

in Wasser während 7 bis 8 Stunden auf 100° erhitzt, so geht die Farbe aus dem Ockergelben in Ziegelroth über. Das so umgewandelte Hydrat wird durch siedende concentrirte Salpetersäure kaum angegriffen, durch concentrirte Salzsäure nur beim Sieden oder längerem Digeriren gelöst. Es löst sich in Essigsäure oder verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure zu einer rothen Flüssigkeit, welche im durchgelassenen Lichte klar, im zurückgeworfenen Lichte trübe erscheint, durch die kleinste Menge eines Alkalisalzes oder eines schwefels. Salzes gefällt wird und auf Zusatz von concentrirter Salpetersäure oder Salzsäure einen rothen körnigen Niederschlag giebt, welcher bei dem Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser sich wieder auflöst. Das umgewandelte Hydrat giebt, wenn mit einer Mischung von Essigsäure und Ferrocyankalium zusammengebracht, kein Berlinerblau; es scheint  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{HO}$  zu sein, verliert indessen bei tagelangem Verweilen in kochendem Wasser noch einige Procente Wasser (das während 3 Tagen in kochendem Wasser erhitzte enthielt noch 7,1 pC. Wasser); bei dem Erhitzen zum Glühen zeigt es nicht das Erglimmen. — Wird eine Lösung von reinem gewöhnlichem Eisenoxydhydrat in Essigsäure bis nahe zum Sieden erhitzt, so wird die rothe Färbung plötzlich viel intensiver und der Geruch nach Essigsäure entwickelt sich, ohne daß ein Niederschlag entsteht. Es scheint dann eine Spaltung in basisches Salz und freie Essigsäure eingetreten zu sein; bei Zusatz eines löslichen schwefels. Salzes oder auch freier Schwefelsäure wird alles Eisen als gelbes unlösliches basisch-schwefels. Eisenoxyd gefällt. Läßt man die Lösung des Eisenoxydhydrats in Essigsäure nach dem Erhitzen erkalten, so beharrt auch dann noch die intensivere Färbung mehrere Stunden und Schwefelsäure bringt noch Fällung hervor; steht eine solche Lösung mehrere Tage lang in der Kälte, so zeigt sie indefs dann wieder die Eigenschaften einer Lösung von gewöhnlichem Eisenoxyd in Essigsäure. — Bei raschem Sieden einer Lösung von gewöhnlichem Eisenoxyd-

hydrat in Essigsäure verdampft fortwährend Essigsäure, und nach etwa halbstündigem Kochen scheidet sich alles Eisenoxyd als modificirtes Hydrat aus; schon alsbald nach Beginn des Kochens geht diese Ausscheidung vor sich, wenn eine kleine Menge eines anderen Salzes zugegen ist (salpeters. Baryt, die essigs., salpeters. und salzs. Salze von Eisenoxydul, Blei, Kupfer, Chrom und Thonerde verhalten sich indessen in dieser Beziehung unwirksam). — Erhält man eine Lösung von gewöhnlichem Eisenoxydhydrat in Essigsäure in einem verschlossenen Gefäße längere Zeit bei etwa 100°, so wird die Färbung der Flüssigkeit heller roth, ohne an Intensität zu verlieren, und die Flüssigkeit erscheint im durchgelassenen Lichte klar, im zurückgeworfenen trübe; sie schmeckt nicht mehr metallisch, sondern nur noch nach Essigsäure, giebt bei Zusatz von Ferrocyankalium kein Berlinerblau und wird auf Zusatz von Schwefelcyankalium nicht intensiver gefärbt. Eine Spur Schwefelsäure oder Alkalisalz genügt alsdann, alles Eisenoxyd aus dieser Flüssigkeit als rothes, in allen Säuren in der Kälte unlösliches Eisenoxydhydrat sich abscheiden zu lassen; Zusatz verdünnter Salpetersäure und Salzsäure bringt in einer solchen Flüssigkeit keine Veränderung hervor, aber bei Zusatz derselben Säuren im concentrirten Zustand scheidet sich sofort alles Eisenoxyd als braunrothes körniges Pulver aus, welches auf poröses Porcellan gestrichen zu einem glänzenden braunen Firniß eintrocknet, der sich in Wasser rasch zu einer im durchgelassenen Lichte klaren, im zurückgeworfenen Lichte trüben, intensiv gefärbten, fast geschmacklosen Flüssigkeit löst; letztere Lösung kann wiederum durch concentrirte Säuren oder die geringste Menge eines Salzes gefällt werden. Das mittelst kohlen. Natrons oder Schwefelsäure aus der erhitzt gewesenen Lösung des essigs. Eisenoxys gefällte modificirte Hydrat ist braunroth, hat die Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{HO}$  (allzu lange auf 100° erhitzt verliert es etwas Wasser und giebt dann nicht mehr mit Essigsäure die rothe, im zurückgeworfenen Lichte

Eisenoxyd-  
hydrat.

**Eisenoxydhydrat.** trübe erscheinende Lösung), und zeigt beim Erhitzen bis zum Glühen nicht das Erglimmen. — Bezüglich der Einwirkung der Wärme auf Thonerdehydrat (vgl. S. 401) fand Péan de Saint-Gilles, daß das gewöhnliche Thonerdehydrat bei 20stündigem Verweilen in kochendem Wasser unlöslich in Säuren und in Kali und zu  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{HO}$  wird. — Auf Chromoxydhydrat und essigs. Chromoxyd scheint eine Temperaturerhöhung auf  $100^\circ$  keine modificirende Einwirkung auszuüben, aber Iridiumlösungen scheinen sich den Eisenoxydlösungen ähnlich zu verhalten und alles Metall als Oxydhydrat abzuscheiden.

**Eisensalze.** Jenzsch (1) fand in einem nach Vorschrift der preussischen Pharmacopoe von 1846 aus 3 Th. Eisenvitriol und 5 Th. phosphors. Natron, beide in der 6fachen Menge Wasser gelöst, dargestellten *Ferrum phosphoricum oxydulatum*, einem bläulich-grauen, mikroskopisch-krySTALLINISCHEN Pulver, nach dem Trocknen über Schwefelsäure 29,14 pC. Phosphorsäure, 36,79 Eisenoxyd; 10,23 Eisenoxydul, 24,99 Wasser; er erörtert, wie diese Substanz sowohl als der Vivianit durch theilweise höhere Oxydation einer der Kobaltblüthe analogen Verbindung  $3\text{FeO}, \text{PO}_3 + 8\text{HO}$  und Austreten von Wasser entstehen könne. In dem durch Zusatz von phosphors. Natron zu einer Lösung von Eisenvitriol und einem Eisenoxydsalz erzeugten blaugrünen Niederschlag fand Jenzsch auch kleine weisse, nicht näher untersuchte Krystalle. — Nicklès (2) fand Vivianit an und in menschlichen Knochen, welche lange in der Erde gelegen hatten.

H. Rose (3) hat die weisse Farbe der Eisenoxyd-Alaune und die braune ihrer wässerigen Lösungen bespro-

(1) Pogg. Ann. XCVI, 189; im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 211. —

(2) Compt. rend. XLI, 1169; Instit. 1856, 4; J. pharm. [8] XXIX, 94; Sill. Am. J. [2] XXI, 402; vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 448; f. 1854, 858. —

(3) Pogg. Ann. XCIV, 459; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1855, 85; J. pr. Chem. LXIV, 432; Pharm. Centr. 1855, 224.

chen. Er zeigt, daß bei der Lösung des weißen Eisenoxyd-Alauns das Wasser dem Eisenoxyd Säure entzieht und ein basisches Eisenoxydsalz gebildet wird, welches in vielem Wasser von gewöhnlicher Temperatur und in wenigem Wasser auch bei erhöhter Temperatur auflöslich sein kann, aus der verdünnten Lösung aber durch Erhitzen gefällt wird; da alle basischen Eisenoxydsalze gelb bis braunroth und blutroth gefärbt sind und diese Färbung auch ihren Lösungen mittheilen, zeigt auch die wässerige Lösung des Eisenoxyd-Alauns Färbung. Wird der letztere in verdünnter Schwefelsäure gelöst, so erhält man, da sich unter diesen Umständen ein basisches Eisenoxydsalz nicht bilden kann, eine farblose Lösung. Rose zeigt ferner das Unstatthafte der von Haidinger (1) vertheidigten Ansicht, im krystallisirten Eisenoxyd-Alaun können Eisen und Sauerstoff, statt zu Eisenoxyd, zu Eisenoxydul und Eisensäure verbunden sein, und in den grünen oxals. Eisenoxydverbindungen die Elemente der Oxalsäure und des Eisenoxys zu Kohlensäure und Eisenoxydul. Gegen die letztere Betrachtungsweise erklärt sich auch Schönbein (2), welcher für die grünen oxals. Eisenoxydverbindungen noch andere Aehnlichkeiten mit den Eisenoxydulsalzen, als nur die grüne Farbe, zusammenstellt (die oxals. Eisenoxydverbindungen verhalten sich den Eisenoxydulsalzen entsprechend, sofern sie etwas süßlich schmecken, Guajak-tinctur nicht bläuen sondern die gebläute Tinctur wieder entfärben, aus Jodkalium kein Jod ausscheiden, Indigolösung auch bei dem Erhitzen nicht entfärben, durch Schwefelcyanwasserstoff nicht geröthet, durch Gerbsäure und Gallussäure nur schwach violett gefärbt werden u. a.); er glaubt, daß die Oxalsäure die chemische Thätigkeit des dritten im Eisenoxyd enthaltenen Sauerstoffäquivalentes, welches er als chemisch activ betrachtet (vgl. S. 267), vermindere und hierin der nächste Grund liege, weshalb die

(1) Jahresber. f. 1854, 164. — (2) J. pr. Chem. LXVI, 275.

**Eisensalze.** oxals. Eisenoxydverbindungen in so manchen Beziehungen den Eisenoxydulsalzen gleichen.

Nach G. Osann (1) wird Eisenchlorid bei längerer Einwirkung des Lichtes theilweise zu Chlorür reducirt.

**Kobalt.**  
Oxyde des-  
selben.

Nach Schwarzenberg (2) bleibt, wenn oxals. Kobaltoxydul, das durch Verdampfen seiner salmiakhaltenden ammoniakalischen Lösung erhalten war, an der Luft geglüht wird, ein Rückstand, welcher sich in kochender concentrirter Salzsäure nur theilweise (unter Chlorentwicklung) löst; das ungelöst Bleibende bildet grauschwarze, metallglänzende, harte, spröde, nicht magnetische mikroskopische Octaëder von *Kobaltoxydoxydul*  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , die in kochender Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser unlöslich, in concentrirter Schwefelsäure schwierig aber vollständig löslich, in schmelzendem zweifach-schwefelsaurem Natron leicht mit blauer Färbung löslich sind. Dieselbe krystallinische Verbindung bildet sich auch, zugleich mit einer amorphen und in heißer Salzsäure unter Chlorentwicklung leicht löslichen Sauerstoffverbindung des Kobalts, bei dem Glühen von trockenem Kobaltchlorür in einem Strom von trockenem Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft, oder bei dem Glühen eines trockenen Gemenges von Kobaltchlorür und Salmiak in trockenem Sauerstoff oder Luft (wo Salzsäure zugleich mit einer Kobaltverbindung sich verflüchtigt), oder bei dem Glühen eines Gemenges von Kobaltoxyd und Salmiak in Sauerstoff (wo sich zuerst Chlorkobalt bildet); war die Hitze nicht stark genug, so bildet sich keine krystallinische sondern nur die amorphe Sauerstoffverbindung des Kobalts. Bei dem Glühen des Kobaltchlorürs in Wasserdampf entsteht nur amorphes Kobaltoxydul. — Schwarzenberg betrachtet es als möglich, daß die von Reakirt (3) als Kobaltoxydul beschriebenen Krystalle das eben besprochene Oxydoxydul waren.

(1) J. pr. Chem. LXVI, 253. — (2) Aus der S. 341 angef. Schrift in Ann. Ch. Pharm. XCVII, 211; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 808. —

(3) Jahresber. f. 1853, 872.

Wird dieses Oxydoxydul oder Kobaltoxydul oder koh-<sup>Kobaltoxyde.</sup> lens. Kobaltoxydul in reines schmelzendes Kalihydrat eingetragen, so löst es sich, so lange das Kalihydrat überschüssiges Wasser enthält, mit blauer Färbung, und die geschmolzene blaue Masse hinterläßt nach dem Erkalten mit Wasser behandelt ein Oxyd des Kobalts in braunen Flocken. Bei weiterem Erhitzen der geschmolzenen Masse im offenen Silbertiegel wird sie braun, und bei einigem Verweilen in der Temperatur, bei welcher das Kali verdampft, krystallisirt eine Kobaltverbindung in dünnen sechsseitigen und anderen wahrscheinlich rhombischen Formen heraus, welche durch Auflösen des überschüssigen Kali's mittelst Wasser isolirt werden kann. Nach genügend langem Erhitzen an der Luft geht alles Kobalt in diese Verbindung über, und das überschüssige Kali ist dann theilweise zu Hyperoxyd geworden (löst sich in Wasser unter Sauerstoffentwicklung); nach kürzerem Glühen scheidet sich bei Behandeln der Masse mit Wasser ein Theil des Kobalts in braunen Flocken ab und das Kali löst sich ohne Sauerstoffentwicklung; die Bildung von Kaliumhyperoxyd scheint also erst einzutreten, wenn alles Kobalt in die krystallinische Verbindung übergegangen ist. Die Krystalle wurden am besten ausgebildet erhalten bei Anwendung von 6 bis 8 Theilen Kalihydrat auf 1 Th. kohlen. Kobaltoxydul und nicht allzu langem Schmelzen (so daß bei der nachherigen Behandlung mit Wasser sich nur wenig Sauerstoff entwickelte). Bei länger fortgesetztem Schmelzen scheiden sich die Krystalle in dem Maße, als das Kali zu Hyperoxyd wird, schon während des Schmelzens aus. Die schwarzen, metallglänzenden, weichen, nicht magnetischen Krystalle, welche früher von Becquerel (1) für Kobaltoxydul gehalten wurden, enthalten Kobalt, Sauerstoff, Kali und Wasser. Sie reagiren nicht alkalisch, sind unlöslich in Wasser, werden durch verdünnte Salzsäure nicht zersetzt,

(1) Ann. ch. phys. [3] LI, 106.



**Kobaltoxyde.** durch concentrirte Säuren (durch Salzsäure unter Chlor-entwicklung) aber leicht gelöst. Schwarzenberg betrachtet sie als *kobaltsaures Kali*, und zwar nach dem Trocknen bei 100° als  $\text{KO}, 3 \text{Co}_3\text{O}_8 + 3 \text{HO}$ , nach dem Trocknen bei 130° als  $\text{KO}, 3 \text{Co}_3\text{O}_8 + 2 \text{HO}$ . Gegen 200° halten sie noch so viel Wasser zurück, als nöthig ist, um mit dem Kali Kalihydrat zu bilden; sie reagiren bei dieser Temperatur getrocknet noch nicht alkalisch, wohl aber nach stärkerem Erhitzen, und geben dann das Kali an Wasser ab.

**Kobaltsalze.** Das wasserhaltige *Kobaltchlorür* hatte Brooke (1) als monoklinometrisch beschrieben; Rammelsberg (2) hingegen hatte reguläre Octaëder von der Zusammensetzung  $\text{CoCl} + 8 \text{HO}$  erhalten. Marignac (3) wiederum erhielt niemals das letztere Salz, sondern stets Krystalle mit der von Brooke beschriebenen Form und der Zusammensetzung  $\text{CoCl} + 6 \text{HO}$ . Die Krystalle zeigten  $\infty \text{P} \cdot \infty \text{P} \cdot \infty \text{P} \cdot + \text{P} \infty$ ;  $\infty \text{P} : \infty \text{P}$  im klinodiagonalen Hauptschnitt =  $77^\circ 40'$ ,  $0 \text{P} : \infty \text{P} = 109^\circ 30'$ ,  $0 \text{P} : \infty \text{P} \infty = 122^\circ 25'$ ,  $\infty \text{P} \infty : + \text{P} \infty = 131^\circ 30'$ . Die schön rothen Krystalle sind leicht spaltbar parallel  $0 \text{P}$ .

Bödeker (4) hat in ähnlicher Weise, wie früher (5) krystallisirte phosphors. Salze von Kalk und Manganoxydul, jetzt auch krystallisirtes *phosphors. Kobaltoxydul* dargestellt. Wird eine Lösung von Kobaltchlortür mit etwas überschüssigem phosphors. Natron gefällt, die eine Hälfte des Niederschlags durch möglichst wenig Salzsäure gelöst und die andere Hälfte zugemischt, so wird der flockige röthliche Niederschlag nach längerem Stehen zu violettrothen, kugelig gruppirten zarten Krystallblättern, welche lufttrocken  $2 \text{CoO}, \text{HO}, \text{PO}_5 + 5 \text{HO}$  sind.

An den monoklinometrischen Krystallen des *schwefels*.

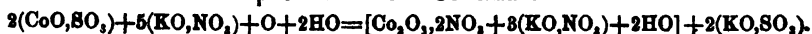
(1) Ann. of Phil. XXIII, 364. — (2) Krystallographische Chemie, 47. — (3) In der S. 16 angef. Schrift, 19. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 357; J. pr. Chem. LXVI, 126. — (5) Jahresber. f. 1849, 229.

*Kobaltoxyduls*  $\text{CoO}$ ,  $\text{SO}_3 + 7 \text{HO}$  beobachtete Marignac (1) die Flächen  $\infty P . 0 P . (\infty P \infty)$ . —  $P$ . —  $P \infty$ . —  $\frac{1}{2} P \infty . + (2 P 2) . - (2 P 2) . (P \infty) . + P \infty$ ; er bestimmte, nahe übereinstimmend mit Brooke's (2) früheren Messungen,  $\infty P : \infty P$  im klinodiagonalen Hauptschnitt  $= 82^\circ 22'$ , —  $P : - P$  daselbst  $= 101^\circ 54'$ ,  $(P \infty) : (P \infty)$  daselbst  $= 68^\circ 0'$ ,  $0 P : \infty P = 99^\circ 36'$ ,  $0 P : + P \infty = 118^\circ 9'$ ,  $0 P : - P \infty = 136^\circ 38'$ ,  $0 P : (P \infty) = 124^\circ 0'$ . — Bei 40 bis  $50^\circ$  bildeten sich in der Lösung des schwefels. Kobaltoxyduls Krystalle von der Zusammensetzung  $\text{CoO}$ ,  $\text{SO}_3 + 6 \text{HO}$  und monoklinometrischer Form, welche mit dem analog zusammengesetzten Magnesiasalz (S. 345) und Zinkoxydsalz (S. 389) isomorph sind, und die bei dem Magnesiasalz aufgezählten Flächen zeigen;  $\infty P : \infty P$  im klinodiagonalen Hauptschnitt  $= 71^\circ 52'$ , —  $P : - P$  daselbst  $= 90^\circ 27'$ ,  $0 P : \infty P = 95^\circ 6'$ ,  $0 P : \infty P \infty = 98^\circ 43'$ ,  $0 P : - P = 119^\circ 57'$ ,  $0 P : + P \infty = 124^\circ 18'$ . — An den monoklinometrischen Krystallen des schwefels. *Kobaltoxydul-Ammoniaks*  $\text{CoO}$ ,  $\text{SO}_3 + \text{NH}_4\text{O}$ ,  $\text{SO}_3 + 6 \text{HO}$  beobachtete Marignac (3) die Flächen  $\infty P . 0 P . \infty P \infty . - P . + P . + 2 P \infty . (P \infty)$ ; er bestimmte die Neigung  $\infty P : \infty P$  im klinodiagonalen Hauptschnitt  $= 109^\circ 28'$ ,  $+ P : + P$  daselbst  $= 130^\circ 20'$ , —  $P : - P$  daselbst  $= 141^\circ 20'$ ,  $(P \infty) : (P \infty)$  daselbst  $= 129^\circ 0'$ ,  $0 P : \infty P \infty = 106^\circ 56'$ ,  $0 P : \infty P = 103^\circ 45'$ ,  $0 P : + P = 135^\circ 3'$ ,  $0 P : - P = 146^\circ 10'$ ,  $0 P : + 2 P \infty = 115^\circ 12'$ .

A. Stromeyer (4) machte Mittheilungen über die gelbe, bei Einwirkung von salpetrigs. Kali auf eine saure Lösung von Kobaltoxydulsalzen sich bildende Verbindung, welche von Fischer (5) entdeckt und von Saint-Évre (6) untersucht worden war; der letztere hatte sie als  $2 (\text{CoO}, \text{KO}, \text{N}_2\text{O}_3) + \text{HO}$  betrachtet. Stromeyer ist der An-

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 49. — (2) Ann. of Phil. XXII, 120. — (3) In der S. 16 angef. Schrift, 51. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 218; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 123; J. pr. Chem. LXVII, 182. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1852, 401. — (6) Jahresber. f. 1851, 359; f. 1852, 401.

**Kobaltsalze.** sieht, diese Verbindung sei *salpetrigs. Kobaltoxyd - Kali*,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $2 \text{NO}_3$  +  $3 (\text{KO}, \text{NO}_3)$  +  $2 \text{HO}$  (bei  $100^\circ$  getrocknet). Bezüglich der Bildung derselben bemerkt er, daß bei dem Mischen neutraler Lösungen von Kobaltoxydsalzen und salpetrigs. Kali nicht sogleich ein Niederschlag entsteht, sondern dieser sich erst allmählig von der Oberfläche aus, und zwar unter Sauerstoffabsorption, bildet; nach seiner Ansicht entsprechend dem Schema :



Bei Zusatz von etwas verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure wird hingegen, wie auch Saint-Èvre beobachtete, unter Stickoxyd-Entwicklung bald alles Kobalt ausgefällt, wobei nach Stromeyer's Ansicht die freigemachte salpetrige Säure den Sauerstoff zur Bildung der Verbindung liefert und auf 2 Aeq.  $\text{CoO}$ ,  $\text{SO}_3$ , 6 Aeq.  $\text{KO}$ ,  $\text{NO}_3$  und 1 Aeq. Säure nöthig sind, während 1 Aeq.  $\text{NO}_3$  entweicht. Die Verbindung löst sich in reinem Wasser etwas, in chloratrium- und chlorammoniumhaltigem reichlicher, in solchem, welches Kalisalze enthält, und in 80procentigem Alkohol aber nicht. Aetzkali wirkt nur concentrirt und dann schwierig darauf ein; Aetznatron und Barytwasser zersetzen die Verbindung hingegen bei gelindem Erwärmen leicht, und zwar bei Abschlufs der Luft unter Ausscheidung eines braunen Hydrats, in welchem (da es sich in Essigsäure mit brauner, in Oxalsäure mit grüner Farbe löst) Stromeyer das Oxyd  $\text{Co}_2\text{O}_3$  annimmt. Mit der Annahme, daß die Verbindung dieses Oxyd enthalte und die oben angegebene Zusammensetzung besitze, stimmten Stromeyer's analytische Resultate nahezu überein. Bei dem Kochen der gelben Verbindung mit Wasser löst sich dieselbe in geringer Menge zu einer rothen Flüssigkeit, die bei dem Erkalten Nichts abscheidet und aus welcher Alkalien Kobaltoxydhydrat fallen; nach Stromeyer's Vermuthung ist die hier stattfindende Umwandlung des Oxyds zu Oxydul von einer Bildung von Salpetersäure begleitet. Hinsichtlich der Trennung des Kobalts von anderen Metallen, durch Aus-

fällen desselben in Form der gelben Verbindung, vgl. den <sup>Kobaltsalze.</sup> Bericht über analytische Chemie. — Werden Bleilösungen mit salpetrigs. Kali und Essigsäure versetzt, so tritt gelbe Färbung, aber keine Fällung ein; bei Zusatz von Kobaltsalzen entsteht ein gelbgrüner, bei langsamerer Bildung in verdünnterer Flüssigkeit braunschwarzer krystallinischer Niederschlag, dessen Zusammensetzung (nach dem Trocknen bei 100°) nach Stromeyer der der gelben Verbindung entspricht, wenn man sich in dieser die Hälfte des Kaligehalts durch Bleioxyd vertreten denkt.

Wasserhaltiges *Nickelchlorür* konnte Marignac (1) <sup>Nickel-  
Säure des-  
selben.</sup> durch Verdunstenlassen oder Abkühlen der Lösung nicht in deutlichen Krystallen erhalten; es bildeten sich nur warzenförmig verfilzte kleine Krystalle. Deutliche Krystalle fanden sich in einem Glas, worin jene kleinen Krystalle feucht jahrelang aufbewahrt worden waren. Diese Krystalle ergaben die Zusammensetzung  $\text{NiCl} + 6 \text{HO}$ ; sie sind isomorph mit dem S. 408 besprochenen Kobaltchlorür  $\text{CoCl} + 6 \text{HO}$ . Die monoklinometrischen Krystalle zeigen  $\infty \text{P} : \infty \text{P} \infty . 0 \text{P} . + \text{P} . + 2 \text{P} \infty$ ;  $\infty \text{P} : \infty \text{P}$  im klinodiagonalen Hauptschnitt =  $77^{\circ}52'$ ,  $+ \text{P} : + \text{P}$  daselbst =  $93^{\circ}50'$ ,  $0 \text{P} : \infty \text{P} = 109^{\circ}44'$ ,  $0 \text{P} : \infty \text{P} \infty = 122^{\circ}30'$ ,  $\infty \text{P} \infty : + 2 \text{P} \infty = 131^{\circ}32'$ . Die Krystalle sind leicht spaltbar parallel  $0 \text{P}$ .

Marignac (2) erhielt aus einer reinen neutralen Lösung von schwefels. Nickeloxydul bei 15 bis 20° rhombische Krystalle, bei 30 bis 40° quadratische Krystalle, bei 50 bis 70° monoklinometrische Krystalle. — Die rhombischen Krystalle sind bekanntlich die dem Zinkvitriol und Bittersalz isomorphe Verbindung  $\text{NiO}, \text{SO}_3 + 7 \text{HO}$ ; bezüglich ihrer Krystallform bestimmte Marignac, in naher Uebereinstimmung mit den früheren Messungen von Brooke:  $\infty \text{P} : \infty \text{P} = 91^{\circ}4'$ ,  $\infty \check{\text{P}} 2 : \infty \check{\text{P}} 2$  (gleichfalls im brachydiagonalen Hauptschnitt) =  $54^{\circ}0'$ ,  $\check{\text{P}} \infty : \check{\text{P}} \infty$  (in demselben

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 21. — (2) In der S. 16 angef. Schrift, 42; theilweise Ann. Ch. Pharm. XCVII, 294.

**Nickelsalze.** Hauptschnitt) =  $121^{\circ}2'$ ,  $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty$  im makrodiagonalen Hauptschnitt =  $120^{\circ}6'$ ; die beobachteten Flächen waren  $\infty P . \infty \bar{P} 2 . \infty \bar{P} \infty . P . \bar{P} \infty . \bar{P} \infty . 2 \bar{P} \infty . 2 \bar{P} 2$ , welche letztere Pyramide hemiëdrisch auftritt. — Das quadratische Salz, welchem bisher allgemein dieselbe Zusammensetzung wie dem vorhergehenden rhombischen zugeschrieben wurde, ist nach Marignac's Analysen  $\text{NiO}, \text{SO}_3 + 6 \text{HO}$ , und er führt an, daß auch Mitscherlich's ältere Angaben mit diesem Resultat in Uebereinstimmung stehen; bei dem Trübbewerden des rhombischen Salzes  $\text{NiO}, \text{SO}_3 + 7 \text{HO}$  (welches nach Marignac nicht bei gewöhnlicher Temperatur eintritt, wohl aber im directen Sonnenlicht), wobei dasselbe zu einem Aggregat quadratischer Krystalle wird, findet nach Marignac nicht ein Uebergang in eine andere Modification bei unveränderter Zusammensetzung statt, sondern die Aenderung in der Krystallform ist von einem (6,4 pC. betragenden) Verlust an Wasser begleitet und auch das auf diese Weise entstehende quadratische Salz ist  $\text{NiO}, \text{SO}_3 + 6 \text{HO}$ . Marignac's Messungen an den quadratischen Krystallen stimmten mit den früheren von Brooke und von Mitscherlich überein. — Die monoklinometrischen, bei 50 bis  $70^{\circ}$  sich bildenden Krystalle sind grün, wie der rhombische Nickelvitril; sie haben die Zusammensetzung  $\text{NiO}, \text{SO}_3 + 6 \text{HO}$ ; sie werden bei gewöhnlicher Temperatur allmählig undurchsichtig und bläulich (1), ohne daß indefs mit Bestimmtheit nachgewiesen werden konnte, ob sie hierbei zu einem Aggregat quadratischer Krystalle werden. Diese monoklinometrischen Krystalle sind mit dem oben besprochenen Magnesiasalz (S. 345), Zinkoxydsalz (S. 389) und Kobaltoxydulsalz (S. 409) isomorph, und zeigen die bei dem ersten angeführten Flächen; im klinodiagonalen Hauptschnitt ist  $\infty P : \infty P = 72^{\circ}44'$ , —  $P : -P$

(1) Beständigere und auch deutlichere Krystalle dieses Salzes bilden sich in einer Auflösung, welche neben schwefels. Nickeloxydul auch Nickelchlorür und freie Salzsäure enthält.

$= 90^{\circ}58'$ ,  $+ 2 P : + 2 P = 74^{\circ}4'$ ,  $+ \frac{1}{2} P : + \frac{1}{2} P = 105^{\circ}42'$ ;  $0 P : \infty P = 94^{\circ}54'$ ,  $0 P : - P = 119^{\circ}49'$ ,  $0 P : \infty P = 98^{\circ}17'$ . Nickelsalz.

An den monoklinometrischen Krystallen des *schwefels*. *Nickeloxydul-Ammoniake*  $\text{NiO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $+ \text{NH}_4\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $+ 6 \text{HO}$  beobachtete Marignac (1) die bei dem isomorphen Kobaltsalz (S. 409) angegebenen Flächen, und die Neigung  $\infty P : \infty P$  im klinodiagonalen Hauptschnitt  $= 109^{\circ}20'$ ,  $+ P : + P$  daselbst  $= 129^{\circ}30'$ ,  $(P \infty) : (P \infty)$  daselbst  $= 129^{\circ}40'$ ,  $0 P : \infty P = 103^{\circ}$ ,  $0 P : + 2 P \infty = 64^{\circ}$ .

A. Vogel d. j. (2) hat Mittheilungen über das Kupferchlorür gemacht. Zur Darstellung größerer Mengen desselben empfiehlt er, ein Gemenge von 4 Aeq. Kupferoxyd und 1 Aeq. Kohlenpulver in einem Tiegel bei abgehaltenem Luftzutritt scharf roth zu glühen und das so gebildete Kupferoxydul mit Salzsäure zu behandeln. Er untersuchte die Zersetzung, welche das Kupferchlorür durch (lufthaltiges) Wasser erleidet. Wird das einwirkende Wasser oft erneuert, so bleibt nur Kupferoxydul und Kupferchlorid geht in Lösung ( $2 \text{Cu}_2\text{Cl} + \text{O} = \text{Cu}_2\text{O} + 2 \text{CuCl}$ ); bleibt kupferchloridhaltiges Wasser längere Zeit mit Kupferoxydul, unter Zutritt von Luft, in Berührung, so bildet sich  $\text{CuCl} + 3 \text{CuO} + 4 \text{HO}$ , und dasselbe basische Salz entsteht, neben Kupferchlorid, wenn Kupferchlorür mit wenig Wasser übergossen der Luft ausgesetzt wird. Nach dem Trocknen bei  $100^{\circ}$  enthält dieses basische Salz noch 3 Aeq. Wasser. Kupfer.  
Kupfer-  
chlorür.

Für das krystallisirte Kupferchlorid fand Vogel die Zusammensetzung  $\text{CuCl} + 2 \text{HO}$  bestätigt; das Wasser entweicht bei  $101^{\circ}$  vollständig. Kupfer-  
chlorid.

Das Kupferchlorid  $\text{CuCl} + 2 \text{HO}$  krystallisirt nach Marignac (3) rhombisch, mit den Flächen  $\infty P . \infty \bar{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . 0 P$ , wozu selten noch  $\bar{P} \infty$  und  $3 \bar{P} \infty$  treten;

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 51. — (2) Aus d. Anzeigen d. k. bayer. Academie d. Wissensch. in Dingl. pol. J. CXXXVI, 237. — (3) In der S. 16 angef. Schrift, 23.

Kupfer-  
chlorid.

$\infty P : \infty P = 94^{\circ} 54'$ ,  $0 P : \bar{P} \infty = 153^{\circ} 15'$ . Häufig sind knieförmige Zwillinge; Zusammensetzungsfläche ist eine (nicht als vorkommend beobachtete) Fläche  $2\bar{P}\infty$ . Die bläulich-grünen Krystalle sind leicht spaltbar parallel  $0P$  und parallel  $\infty P$ . Marignac glaubt, zwischen der Krystallform dieses Salzes und der des analog zusammengesetzten Chlorbaryums (S. 342) Beziehungen nachweisen zu können.

J. H. Gladstone (1) untersuchte die Farbe der Lösungen des Kupferchlorids, namentlich zur Entscheidung der Frage, ob man bei der Lösung wasserfreier Chlormetalle in Wasser die Bildung von Metalloxyd und Salzsäure annehmen habe; Gladstone glaubt, daß seine Beobachtungen über die Lösungen des Kupferchlorids zu dieser Annahme nicht hinführen. Das wasserfreie Kupferchlorid ist amorph und gelblichbraun; das Hydrat  $\text{CuCl} + 2\text{HO}$  bildet sich als amorphe bläulichgrüne Masse bei dem Aussetzen des wasserfreien Chlorids an die Luft; das ebenso zusammengesetzte, aus concentrirter Lösung in bläulichgrünen Krystallen anschießende Hydrat ist weit zerfließlicher, als das amorphe. 1 Th. des krystallisirten Chlorids giebt mit 1 Th. Wasser eine dunkelgrüne, mit 2 bis 3 Th. Wasser eine bläulichgrüne, mit 4 bis 5 Th. Wasser eine blaue Lösung; aus der bis zur blauen Färbung verdünnten Lösung scheidet sich oft ein weißes, nach dem Trocknen blafsgrünes basisches Salz aus, welches  $\text{CuCl} + 2\text{CuO} + \text{HO}$  zu sein scheint und auch aus seiner Lösung in (nicht überschüssiger) concentrirter Salzsäure sich bei starker Verdünnung wieder ausscheidet. Das wasserfreie Kupferchlorid bildet mit wasserfreiem Alkohol eine gelblichgrüne Lösung, die auch bei starker Verdünnung mit Alkohol nicht bläulich erscheint; bei Zusatz von viel Wasser zur alkoholischen Lösung färbt sich letztere blau, und es scheidet sich etwas von dem erwähnten basischen Salz ab. Aether verhält sich in ähnlicher Weise. Eine grüne Lösung von Kupferchlorid

(1) Chem. Soc. Qu. J. VIII, 211; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 376.

wird durch Salzsäure gelblichgrün, dann auf Zusatz von viel Wasser blau; diese blaue Flüssigkeit wird auf Zusatz von Salzsäure wieder grün bis gelblichgrün. Aehnlich wie Salzsäure bedingen auch andere Chlorverbindungen, wie Chlornatrium und Chlorammonium, die gelbliche Färbung einer Lösung von Kupferchlorid; einige andere, wie z. B. Chlorcalcium, thun dies hingegen nicht. Eine blafsblaue Lösung von Kupferchlorid wird bei dem Kochen grün, beim Erkalten wieder blau; eine grüne Lösung wird in einer Kältemischung blau. Gladstone betrachtet es als das Einfachste, die Existenz eines grünen und eines blauen Hydrats von Kupferchlorid anzunehmen.

Kupfer-  
chlorid.

Für die quadratisch-krystallisirenden Doppelsalze von Kupferchlorid und Chlorkalium oder Chlorammonium bestätigte Rammelsberg (1) die Formeln  $\text{CuCl} + \text{KCl} + 2\text{HO}$  und  $\text{CuCl} + \text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{HO}$ .

Bei dem Uebergießen von festem Quecksilberchlorid mit einer gesättigten Lösung von saurem schweflgs. Natron findet nach Wicke (2) sogleich lebhafte Einwirkung statt, und saures schweflgs. Quecksilberoxyd scheidet sich als weißes krystallinisches, aus mikroskopischen Würfeln bestehendes Pulver ab. Dieses Salz ist, über Schwefelsäure getrocknet,  $\text{HgO}, 2\text{SO}_2 + \text{HO}$ . Es löst sich ziemlich leicht in Wasser; die Lösung scheidet bei dem Erwärmen metallisches Quecksilber aus, sie wird in der Kälte nur durch Kali unter Abscheidung eines hellgelben basischen Salzes, durch Ammoniak erst bei dem Erwärmen unter Bildung eines weißen Niederschlags, durch kohlen. Alkalien nicht gefällt. Trocken erhitzt schwärzt sich das Salz schon unter  $100^\circ$  und hinterläßt es metallisches Quecksilber. — Andere Chlormetalle werden durch saures schweflgs. Natron nicht in ähnlicher Weise wie das Quecksilberchlorid zersetzt.

Queck-  
silber.  
Verbindun-  
gen dessel-  
ben.

Die Krystalle des basisch-salpeters. Quecksilberoxyds,

(1) In der 8. 15 angef. Abhandl. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCV, 176; Pharm. Centr. 1855, 703.



Quecksilber-  
verbindun-  
gen.

$2\text{HgO}$ ,  $\text{NO}_2$  +  $2\text{HO}$ , sind nach Marignac's (1) Bestimmung rhombisch, und zeigen die Flächen  $\infty \check{P} \infty$  (durch deren Vorherrschen die Krystalle als dünne Tafeln erscheinen).  $\infty \bar{P} \infty$  .  $\infty P$  .  $\infty \check{P} 2$  .  $0 P$  .  $\check{P} \infty$  .  $\frac{1}{2} \check{P} \infty$  .  $2 \check{P} 2$  .  $2 \bar{P} 2$ ; es ist  $\infty P : \infty P$  im brachydiagonalen Hauptschnitt  $\approx 110^\circ 12'$ ,  $\infty \check{P} 2 : \infty \check{P} 2$  daselbst  $= 71^\circ 16'$ ,  $\infty \check{P} \infty : \infty \check{P} 2 = 144^\circ 22'$ ,  $\infty \check{P} \infty : \infty P = 124^\circ 54'$ ,  $0 P : \check{P} \infty = 152^\circ 35'$ ,  $0 P : \frac{1}{2} \check{P} \infty = 165^\circ 28'$ . Die Krystalle zeigen ausgezeichnete Spaltbarkeit parallel  $\infty \check{P} \infty$ , ziemlich deutliche parallel  $\infty \bar{P} \infty$ , und undeutliche parallel  $\infty \check{P} 2$ .

Die in der Technik mehrfach beobachtete Einwirkung des Zinnobers auf Kupfer und Messing, wobei sich Schwefelkupfer bildet und die Farbe des Zinnobers verschlechtert wird, beruht nach Karmarsch (2) nur auf Verunreinigungen des käuflichen Zinnobers, welche durch Kochen desselben mit wässrigem kohlenst. Kali ausgezogen werden können.

H. Rose (3) hatte früher nachgewiesen, daß der bei dem Einleiten von Schwefelwasserstoff in Quecksilberchloridlösung zuerst entstehende weiße Niederschlag, wie auch das bei dem Kochen von feuchtem schwarzem Schwefelquecksilber mit überschüssiger Quecksilberchloridlösung sich bildende weiße Pulver, schwefelbasisches Quecksilberchlorid  $\text{HgCl}$ ,  $2\text{HgS}$  ist. Dieselbe Verbindung kann nach R. Schneider (4) auch auf trockenem Wege, und zwar im krystallinischen Zustande erhalten werden, indem man Schwefelquecksilber (schwarzes oder rothes) mit überschüssigem Quecksilberchlorid (der 8- bis 10fachen Menge) in zugeschmolzenen Glasröhren zusammenschmilzt, wo sich eine gelblichbraune Flüssigkeit bildet, welche bei dem Erkalten

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 57. — (2) Aus d. Mittheil. d. hannoverschen Gewerbevereins, 1854, Heft 6 in Dingl. pol. J. CXXXVI, 153; Pharm. Centr. 1855, 300. — (3) Pogg. Ann. XIII, 59; Berzelius' Jahresber. IX, 176. — (4) Pogg. Ann. XCV, 167; J. pr. Chem. LXV, 248; Pharm. Centr. 1855, 375.

zu einer perlgrauen emailartigen Masse erstarrt; bei dem Behandeln der letzteren mit kochendem Wasser wird das überschüssige Quecksilberchlorid gelöst und die Verbindung  $\text{HgCl}$ ,  $2 \text{ HgS}$  bleibt als schmutzig-weißes, deutlich krystallinisches Pulver zurück, im Uebrigen mit den für die auf nassem Weg dargestellte Verbindung nachgewiesenen Eigenschaften.

Zinkeisen (1) und Muck (2) erhielten nach dem von Wöhler (3) empfohlenen Verfahren, Calomel auf nassem Wege durch Einwirkung schwefliger Säure auf Sublimat darzustellen, nur etwa eine der Hälfte des angewendeten Sublimats entsprechende Menge Calomel; beide ließen die Einwirkung über  $75^\circ$  vor sich gehen (unter dieser Temperatur hört nach Zinkeisen jede Reaction auf), wendeten aber concentrirte Sublimatlösungen an. Nach F. Sartorius (4) wird jedoch der Sublimat, wenn in gehörig viel Wasser gelöst, fast vollständig zu Calomel; 100 Th. Sublimat, dessen Lösung in der 8000fachen Menge Wasser mit schwefliger Säure gesättigt und längere Zeit auf 70 bis  $80^\circ$  erhitzt wurde, gaben 84,6 Th. Calomel, während sich als die theoretisch zu erhaltende Menge 86,9 Th. berechnen. Sartorius macht darauf aufmerksam, daß, da die Einwirkung nur allmähig stattfindet, der Calomel nicht zu früh abfiltrirt werden darf, oder das noch schweflige Säure enthaltende Filtrat der Sicherheit wegen nochmals zu erhitzen ist.

Selmi (5) hat Versuche über das Verhalten des Jodquecksilbers gegen verschiedene Lösungsmittel veröffentlicht. Bekanntlich scheidet sich das Jodquecksilber aus seinen Lösungen bei plötzlicher Fällung, z. B. bei Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösung, gewöhnlich zuerst in der

(1) Zeitschr. Pharm. 1855, 8. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 373. — (3) Jahresber. f. 1854, 865. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 335; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 420; J. pr. Chem. LXVII, 499; Cimento II, 400. — (5) Cimento I, 183.

Jodquecksilber-  
verbindun-  
gen.

gelben Modification ab, und diese geht alsdann in die rothe über, so daß Selmi schon früher annahm, in Lösungen sei das Jodquecksilber stets in der gelben Modification enthalten. Selmi suchte jetzt, ob nicht eine Flüssigkeit das Jodquecksilber in der rothen Modification lösen könne (1), und ließ zu dem Ende sehr verschiedene Flüssigkeiten in der Hitze auf Jodquecksilber einwirken und dieses aus der Lösung krystallisiren. Er fand, daß die bei niedrigeren Temperaturen schmelzenden (z. B. Phosphor) oder siedenden Körper das in der Hitze gelöste Jodquecksilber in rothen Krystallen oder als Gemenge von rothen und gelben abscheiden (nur die heiß gesättigte Lösung des Schwefelkohlenstoffs schied bei dem Erkalten rein gelbe Krystalle ab), die bei höherer Temperatur schmelzenden (z. B. Schwefel) und siedenden Körper nach der Sättigung mit Jodquecksilber in der Hitze es aber sich in gelben Krystallen abscheiden lassen. Doch glaubt er auch für die ersteren nicht annehmen zu dürfen, daß das Jodquecksilber als rothe Modification darin gelöst sei.

Silber.

R. Böttger (2) empfiehlt als das beste Reductionsmittel für Chlorsilber, wie überhaupt für in Wasser lösliche oder unlösliche Silbersalze, den Stärkezucker unter Mitwirkung von kohlens. Natron oder Aetzkali oder Aetznatron. Das Chlorsilber wird nach dem Zusatz einer Lösung von kohlens. Natron (aus 1 Th. krystallisirtem Salz auf 3 Th. Wasser) und eines dem seinigen gleichen Gewichts Stärkezuckers bei dem Sieden innerhalb weniger Minuten vollständig reducirt.

Chenot beschrieb (3) eine furchtbare Explosion, welche bei der Einwirkung eines Drucks von 300 Atmosphären auf 3 Grm. schwammförmiges Silicium stattgefunden habe; später (4) hat er angegeben, die schwammförmige Substanz sei nicht Silicium, sondern fein zertheiltes Silber gewesen.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 365. — (2) Dingl. pol. J. CXXXVI, 158. — (3) Compt. rend. XL, 969; Pogg. Ann. XCV, 335; J. pr. Chem. LXV, 374. — (4) Compt. rend. XL, 1230.

An den quadratischen Krystallen des *chlors. Silber-silberaloe*. *oxyds*  $\text{AgO}$ ,  $\text{ClO}$ , beobachtete Marignac (1) die Flächen  $\infty P. \infty P \infty . P . O P . 2 P 2$ ; es ist  $P : P$  in den Endkanten  $= 122^\circ 20'$ , in den Seitenkanten  $= 86^\circ 0'$ ,  $O P : P = 137^\circ 0'$ . Die von Wächter (2) beobachtete Pyramide mit dem Endkantenwinkel  $93^\circ 51'$  und dem Seitenkantenwinkel  $149^\circ 59'$  ist hiernach  $= 4 P$ .

Preufs (3) hatte schon früher angegeben, daß *salpeters. Silberoxyd mit Jodsilber* eine krystallisirbare Verbindung bildet. Schnauss (4) fand, daß Jodsilber sich in concentrirter Lösung von *salpeters. Silberoxyd* in erheblicher Menge löst; 100 Th. einer bei  $11^\circ$  gesättigten (5) Lösung von *salpeters. Silberoxyd* lösen in der Kälte 2,3, bei dem Sieden 12,2 Th. Jodsilber. Letztere Lösung scheidet auf Zusatz von Wasser Jodsilber aus; bei dem Abkühlen derselben bilden sich wasserhelle nadelförmige Krystalle  $\text{AgO}$ ,  $\text{NO}_2 + \text{AgJ}$ , welche sich am Tageslicht sehr rasch schwärzen, durch wasserfreien Alkohol nicht zersetzt noch gelöst, durch Wasser aber rasch zersetzt werden. (Mit Chlor- und Bromsilber ließen sich entsprechende Verbindungen nicht erhalten). — Weltzien (6) beobachtete gleichfalls die Löslichkeit des Jodsilbers in heißer concentrirter Lösung von *salpeters. Silberoxyd*, das Abscheiden nadelförmiger perlmutterglänzender Krystalle aus der erkaltenden Lösung, und die Ausscheidung von Jodsilber aus der Lösung und den Krystallen bei Zusatz von Wasser; die Zusammensetzung der aus der (mit Jodsilber gesättigten?) Lösung bei dem Erkalten abgeschiedenen Krystalle ergab sich  $= 2(\text{AgO}, \text{NO}_2) + \text{AgJ}$ .

Nach T. H. Henry (7) erhält man durch Lösen von G. 14.

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 60. — (2) J. pr. Chem. XXX, 330. — (3) Ann. Ch. Pharm. XXIX, 329. — (4) Arch. Pharm. [2] LXXXII, 260; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 514. — (5) 1 Th. *salpeters. Silberoxyd* braucht nach Schnauss bei  $11^\circ$  0,7832 Th. Wasser zur Lösung. — (6) Ann. Ch. Pharm. XCV, 127. — (7) Phil. Mag. [4] IX, 458; Dingl. pol. J. CXXXVI, 455; J. pr. Chem. LXVI, 381.

**Gold.** 1 Th. Gold in 1000 Th. Quecksilber, Pressen durch Gensleder und Behandeln mit verdünnter Salpetersäure in mäßiger Wärme eine in vierseitigen glänzenden Prismen rückständig bleibende Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{Au}_4\text{Hg}$ , welche selbst durch kochende Salpetersäure nicht zersetzt wird, an der Luft glänzend bleibt, und bei dem Erhitzen bis zum Verflüchtigen des Quecksilbers nicht schmilzt.

Die Krystalle des Doppelsalzes von Goldchlorid und Chlornatrium  $\text{AuCl}_3, \text{NaCl} + 4\text{HO}$  sind nach Marignac (1) rhombisch. Die vorzugsweise in der Richtung der Hauptaxe ausgebildeten Krystalle zeigen  $\infty P. \infty \check{P} \infty$ , und an den Enden  $P. 2 \check{P} \infty$ . Es ist  $\infty P : \infty P = 110^\circ 0'$ ,  $\infty P : P = 133^\circ 36'$ ,  $\infty \check{P} \infty : P = 113^\circ 18'$ ,  $\infty \check{P} \infty : 2 \check{P} \infty = 137^\circ 32'$ .

**Platin.** J. W. Mallet (2) beobachtete, daß Platinkügelchen, durch Abschmelzen von dünnem Platindraht vor dem Knallgasgebläse erhalten, nach der Einwirkung von Königswasser krystallinische Structur zeigten; an einigen waren die Flächen eines Tetrakishexaeders, an anderen die des Würfels und Octaeders sichtbar.

Clementi (3) hat Untersuchungen über die Jodverbindungen des Platins veröffentlicht. Er bezweifelt, daß das Einfach-Jodplatin im isolirten Zustande darstellbar sei; wohl aber existire es in Doppelsalzen. Das aus einer Jodkalium und Platinchlorid enthaltenden Lösung bei dem Erwärmen sich abscheidende schwarze Pulver sei nicht  $\text{PtJ}_2$ , sondern  $\text{Pt}_2\text{J}_3$  (4), und bilde bei der Lösung in wässrigem Jodkalium zwei Doppelsalze  $\text{PtJ}_2, \text{KJ}$  und  $\text{PtJ}, \text{KJ}$ . Zweifach-Jodplatin erhalte man durch Erhitzen von fein zertheiltem Platin und Jod in einem verschlossenen Röhrchen, bei einer Temperatur wo Einwirkung vor sich gehe und  $\text{PtJ}_2$  doch noch nicht zersetzt werde, oder durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Platinoxyd. Andere

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 25. — (2) Sill. Am. J. [2] XX, 340; Chem. Centr. 1856, 47. — (3) Cimento II, 192. — (4) Vgl. Kane in L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., III, 733.

von Clementi erhaltene Resultate stehen mit dem schon länger Bekannten in Uebereinstimmung, ohne indessen ihm Neues hinzuzufügen.

Platin.

Das Doppelsalz von Platinchlorid und Chlornatrium,  $\text{PtCl}_2, \text{NaCl} + 6 \text{HO}$ , krystallisirt nach Marignac (1) triklinometrisch; hinsichtlich der Einzelheiten der Krystallform, welche ohne Figur nicht wohl zu verdeutlichen ist, müssen wir auf das Original verweisen.

Das grüne Magnus'sche Salz  $\text{PtClNH}_3$  wird bei Einwirkung von Salpetersäure entweder zu einem salpeters. Salz der s. g. Gros'schen, oder zu einem salpeters. Salz der s. g. Raewsky'schen Reihe von Salzen; Raewsky hatte, ob die eine oder die andere Verbindung sich bilde, als auf der Quantität der einwirkenden Salpetersäure beruhend betrachtet (2). Peyrone (3) erhielt, wenn er bei  $100^\circ$  auf das Magnus'sche Salz sehr verschiedene Mengen Salpetersäure einwirken liefs (auf 13,3 Grm. des Salzes 15 oder 5 oder 1,5 CC. rauchender Salpetersäure; in den beiden letzteren Fällen wurde nach beendigter Einwirkung die an 15 CC. noch fehlende Menge Säure zugesetzt), stets dasselbe Product, das Gros'sche Salz  $\text{PtN}_2\text{H}_4\text{ClO}, \text{NO}_3$ ; er glaubt deshalb, dafs die Bildung von Gros'schem oder von Raewsky'schem Salz nicht von dem Mengenverhältnifs der Säure, sondern von der Temperatur, bei welcher die Einwirkung stattfindet, abhängig sei. In der Flüssigkeit, aus welcher das Gros'sche salpeters. Salz auskrystallisirt war, fand er noch verschiedene andere Producte, deren genauere Untersuchung nicht gelang; er glaubt nicht, dafs der Vorgang bei der Bildung des Gros'schen Salzes aus der Magnus'schen Verbindung ein so einfacher sei, als bisher angenommen wurde. — Die dem Magnus'schen Salz isomere gelbe Verbindung giebt nach Einwirkung rauchender Salpetersäure, Eindampfen zur Trockne und Lösen des

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 27. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 455. — (3) Cimento II, 387.

Platin.

Rückstandes in siedendem Wasser gelbe Prismen (die Reinigung derselben durch Umkrystallisiren wird beschleunigt, wenn man dem Wasser  $\frac{1}{2}$  seines Gewichts an Schwefelsäure oder Salzsäure zusetzt) von der Zusammensetzung  $\text{Pt}_2\text{N}_3\text{H}_6\text{Cl}_3\text{O}_5$ . Diese Verbindung ist schwerlöslich in Wasser (100 Theile bei  $18^\circ$  gesättigter Lösung enthalten 1,18, 100 Theile siedend gesättigter Lösung 6 Theile der Verbindung), unlöslich in wasserfreiem Weingeist und in Aether. Die Krystalle werden bei  $130^\circ$  ohne Gewichtsverlust undurchsichtig, bei  $200^\circ$  unter Umherschleudern zersetzt. Die neue Verbindung wird nicht zersetzt bei dem Sieden mit concentrirter Salpetersäure, Salzsäure oder wässriger Oxalsäure, durch concentrirte Schwefelsäure (unter Entwicklung von salzs. Dämpfen) erst bei starkem Erhitzen. Wässriges Aetzkali wirkt in der Kälte nicht darauf ein, bewirkt aber bei dem Erhitzen Zersetzung unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung einer gelben Substanz. Durch Ammoniak wird die Verbindung schon in der Kälte, rascher bei dem Erhitzen, zu einer in Wasser leichtlöslichen Substanz umgewandelt. Salpeters. Silberoxyd fällt aus der Lösung der Verbindung das Chlor nur theilweise; oxals. Ammoniak, schwefels. Natron und andere Salze wirken auf ihre Lösung nicht ein.

S.g. Platinmetalle.

Fremy (1) hat seine, nach einem früheren Auszug schon im vorigen Jahresbericht (2) besprochenen Untersuchungen über die das Platin begleitenden Metalle und ihre Darstellung aus den Platinrückständen ausführlicher mitgetheilt. Was Fremy hier weiter angiebt, betrifft meistens schon länger bekannte Thatfachen; wir fügen unserem früheren Bericht nur noch hinzu, daß das krystallinisch abgeschiedene Rutheniumoxyd nach Senarmont's Untersuchung die Form des quadratischen Zinnoxyds zeigt, und daß das Rhodiumoxyd krystallinisch, doch nicht in bestimmbar Formen, erhalten werden kann,

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 385. — (2) Jahresber. f. 1854, 367.

indem man Chlorrhodium-Chlornatrium in einem Strom von Sauerstoff glüht, wo Rhodiumoxyd, durch die Dämpfe von Chlornatrium verflüchtigt, sich in glänzenden Krystallen abscheidet. S. g. Platinmetalle.

Claus (1) hat in einer kleinen Schrift Beiträge zur Chemie der Platinmetalle geliefert, worin er auſser der Bearbeitung der Platinrückſtände zur Gewinnung der Platinmetalle, der Prüfung der letzteren auf ihre Reinheit und ihren Reactionen in reinen oder gemengten Lösungen, auch die quantitative Analyse der Platinerze, so wie die chemischen Verhältnisse des Rhodiums verglichen mit denen des Iridiums beſpricht. Wir entnehmen dieser für die erwähnte merkwürdige Metallgruppe wichtigen Schrift die nachstehenden Angaben des Verfassers; die von ihm befolgte Methode der quantitativen Analyse der Platinerze, so wie die von demſelben dargeſtellten neuen Doppelcyanüre werden in den betreffenden Abſchnitten dieſes Berichts beſprochen.

Von den Platinrückſtänden, welche in Petersburg durch die massenhafte Bearbeitung der Platinerze gewonnen werden, unterſcheidet Claus zwei Arten: die *gewöhnlichen*, welche als unlöslicher Rest der Platinerze beim Auflösen in Königswasser zurückbleiben, und die *ſelteneren*, an Rhodium reicheren Rückſtände, welche durch Fällung der Mutterlauge der Platinerzlösungen durch Eisen gewonnen werden.

Für die Bearbeitung der *gewöhnlichen* Rückſtände in kleinerem Maſſſtabe hält Claus die Wöhler'sche Methode durch Aufſchließen mit Chlor für die zweckmäßigſte, weil nach derſelben die Metalle ziemlich rein, ohne Beimengung der Silicate und des Chromeiſens erhalten werden; für Bearbeitung größerer Mengen empfiehlt Claus folgendes Verfahren. Die Rückſtände werden, zur Beſeitigung von Gyps, Silicaten und des Chromeiſens, geſchlämmt, das ſchwerere Osmiumiridium unter Befeuhten mit Wasser im Porcellanmörſer ſorgfältig zerrieben und

(1) Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat 1854.



5. g. Platin-  
metalle.

nochmals geschlämmt, wodurch man fast reines Osmium-iridium (8 Th. aus 28 Th. Rückstände) erhält. Dasselbe wird nun mit 2 Th. Salpeter und 1 Th. Aetzkali in einem grossen Tiegel von Silber oder von Schmiedeeisen in der Rothglühhitze geschmolzen und sodann die auf ein Eisenblech ausgegossene und gepulverte Masse in einer mit einem Glasstöpsel verschließbaren Flasche mit kaltem destillirtem Wasser bis zum Rande übergossen und an einem dunklen Orte der Ruhe überlassen. Nach 12 Stunden zieht man die klare orangefarbene Lösung (a) von osmium- und rutheniums. Kali mittelst eines Glashebers ab, schlämmt den aufgeschlossenen Antheil des Bodensatzes (b) vom unangegriffenen Osmiumiridium ab und unterwirft letzteres einer nochmaligen Schmelzung. Es ist dann fast vollkommen aufgeschlossen. Aus der Lösung fällt man nun das Rutheniumoxyd durch wenig Salpetersäure und befreit den Niederschlag vom Osmium durch Destillation mit Königswasser; ebenso liefert die Flüssigkeit durch Destillation mit Salpetersäure alle Osmiumsäure, welche sie enthält. Aus der mit Salzsäure verdampften rückständigen Flüssigkeit krystallisirt zuerst Salpeter, dann dunkelrosenrothe Octaëder des Rutheniumsalzes  $\text{RuCl}_2 + \text{KCl}$ . Der im Wasser unlösliche schwarze pulverige Bodensatz (b), welcher alle Platinmetalle als Oxyde enthält, wird mit Königswasser destillirt, wobei Osmiumsäure übergeht, während sich fast alles, bis auf wenig unreines Rhodiumoxyd, auflöst. — Die Lösung wird verdampft, mit concentrirter Salmiaklösung vermischt und der nach einigen Tagen abfiltrirte Niederschlag mit verdünnter Salmiaklösung gewaschen, bis die alles Kupfer, Eisen und Chrom enthaltende Flüssigkeit farblos abläuft. Der die Doppelsalze der Platinmetalle enthaltende Niederschlag wird nun wiederholt mit wenig Wasser behandelt, wodurch alles Rutheniumsalz (neben wenig Iridium) gelöst wird. Die Lösung wird unter Zusatz von etwas Ammoniak erhitzt und der schwarze, flockige Niederschlag zur Darstellung reiner Rutheniumsalze verwendet

Aus der verdampften (wenig Ruthenium neben mehr Iridium <sup>S. g. Platinmetalle.</sup> enthaltenden) Flüssigkeit wie auch aus dem ungelösten Doppelsalz gewinnt man Iridium und Platin in der unten angegebenen Weise. Palladium ist nur in so geringer Menge vorhanden, daß seine Gewinnung nicht der Mühe lohnt.

Die *selteneren* Rückstände enthalten neben Thonerde, Kieselerde, Gyps und Eisen (welche fast  $\frac{3}{4}$  des Gewichts betragen) Rhodium, Iridium, Platin, Kupfer, Ruthenium, Palladium, Chrom, Blei, Phosphorsäure und Titansäure in einem durch die Reihenfolge angedeuteten Mengenverhältniß. Osmium ist gar nicht darin vorhanden. Die Beimengung von Kieselerde u. s. w. stammt theils aus dem zur Fällung verwendeten Eisen, theils von den Silicaten, welche beim Behandeln des Platinerzes mit Königswasser zersetzt wurden. Diese Rückstände werden zuerst mit verdünntem Königswasser digerirt, wodurch Gyps, Thonerde, das meiste Eisen und Kupfer, sowie etwas Palladium (das durch Eisen ausgefällt wird) gelöst werden; sodann kocht man sie in einem eisernen Kessel mit concentrirter Kalilauge (auf 2 Pfd. Rückstand 1 Pfd. Kali und 10 Pfd. Wasser) und behandelt das Ungelöste nochmals mit verdünnten Säuren. Der so von etwa der Hälfte der die Aufschließung hindernden Beimengungen befreite Rückstand wird im getrockneten Zustande, mit dem gleichen Gewicht Chlornatrium gemischt, eine Stunde lang in einem Strom von Chlorgas schwach geglüht. Je nach der angewendeten Hitze liefert dann die Masse bei Behandlung mit Wasser eine tief braunrothe Lösung, welche neben Rhodiumsesquichlorür Iridiumchlorid, oder eine mehr rosenrothe Flüssigkeit, welche auch das Iridium als Sesquichlorür enthält. Die Flüssigkeit wird verdampft und die Mutterlauge, aus der das meiste Chlornatrium herauskrystallisirt ist, mit Salpetersäure erhitzt (wodurch die rothe Lösung braun wird) und mit einer concentrirten Lösung von Salmiak (auf 2 Pfd. Rückstand 1 Pfd. Salmiak) versetzt. Das Iridium wird als  $\text{IrCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ausgefällt, während das Rhodiumsalz gelöst bleibt. Das Filtrat

5. 5. Platin-  
metalle.

liefert, nach Abscheidung von allem Iridiumsalz, beim Verdunsten an einem warmen Orte groſse rhombische Säulen des Rhodiumsalzes  $\text{Rh}_2\text{Cl}_3$ ,  $3 \text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $3 \text{HO}$ . Die Mutterlauge enthält neben Eisen und Kupfer auch Palladium, welche letzteren Metalle mit Schwefelwasserstoff oder Eisen ausgefällt und dann getrennt werden. — Das Rhodiumsalz krystallisirt man aus verdünnter Salmiaklösung um. Es liefert beim Glühen silberweisses Rhodium. — Das neben Platin auch etwas Rhodium und Spuren von Palladium und Blei enthaltende Iridiumsalz wird mit 17 Th. Wasser zum Sieden erhitzt und dann mit so viel Schwefelwasserstoffwasser versetzt, bis alles Salz zu einer grünlichen, von ausgeschiedenem Schwefel getrübbten Flüssigkeit sich gelöst hat. Alles Blei und etwas Platin wird als Schwefelmetall entfernt. Aus dem Filtrat fällt auf Zusatz von concentrirter Salmiaklösung, Verdampfen und Stehenlassen alles Platin als Doppelsalz heraus, während Iridium und Rhodium als Sesquichloride gelöst bleiben. Erwärmt man nun mit Salpetersäure, so schlägt sich schwarzes krystallinisches Iridiumchloridsalz nieder, welches mit verdünnter Salmiaklösung gewaschen wird. Durch nochmaliges Behandeln mit Schwefelwasserstoff und Krystallisiren aus einer Salmiaklösung erhält man es vollkommen rein, als dunkelolivengrünes  $\text{Ir}_2\text{Cl}_3$ ,  $3 \text{NH}_4\text{Cl} + 3 \text{HO}$ , welches mit dem kirschrothen Rhodiumsalz isomorph ist. 2 Pfd. Rückstand lieferten so 5 Unzen Rhodiumsalz,  $2\frac{1}{2}$  Unzen Iridiumsalz und  $1\frac{1}{2}$  Unze Platin. — Der durch Chlor nicht aufgeschlossene Antheil wird am besten, wie oben angegeben, zur Gewinnung von Platin, Iridium und Ruthenium zweimal mit Salpeter und Káli geschmolzen. Was hierbei nicht aufgeschlossen wird ist sehr reich an Rhodium und läſst sich auf dieses Metall nun leicht durch Behandlung mit Chlor verarbeiten.

Von den von Claus angeführten Reactionen der reinen Platinmetalle (in ihren löslichen Chlorverbindungen angewendet) können wir hier nur diejenigen hervorheben, welche von ihm selbst als charakteristische bezeichnet sind.

— Das *Platin* ist characterisirt durch die hellgelbe Farbe <sup>S. g. Platinmetalle.</sup> der schwerlöslichen Doppelsalze mit Chlorkalium und Salmiak, durch die dunkelpurpurrothe Färbung mit Jodkalium, unter Fällung von schwarzem Platinjodid beim Erhitzen, und durch sein Verhalten zu Ammoniak, welches im Ueberschuß zugefügt eine gelbe und beim Erhitzen farblose Lösung bildet, in welcher Säuren weiße Niederschläge erzeugen.

— Das *Palladium* ist ausgezeichnet durch den gelblichweißen, schleimigen, in Säuren und in Ammoniak löslichen Niederschlag mit Cyanquecksilber, durch den schwarzen Niederschlag mit Jodkalium und durch sein Verhalten zu Ammoniak, welches in geringer Menge zugefügt einen fleischrothen Niederschlag erzeugt, der sich im Ueberschuß zu einer farblosen Flüssigkeit löst, aus welcher Salzsäure gelbes Palladiumchlorürammoniak fällt. — Das in concentrirter Lösung tief braunrothe, in verdünnter gelbe *Iridiumchlorid* wird durch Kali, unter Bildung von unterchlorigs. Kali, in olivengrünes Sesquichlorür verwandelt. Die alkalische Lösung wird beim Erhitzen fast farblos, dann violettroth, unter Fällung von blauem Oxydhydrat. Aus der mit Kali entfärbten und mit einigen Tropfen Alkohol versetzten Iridiumlösung wird das Metall erst beim Erhitzen ausgefällt. Salpeters. Silberoxyd bildet einen blauen, unter rascher Entfärbung in  $\text{Ir}_2\text{Cl}_3$ , 3  $\text{AgCl}$  übergehenden Niederschlag (1); salpeters. Quecksilberoxydul erzeugt einen hell ockergelben Niederschlag,  $\text{Ir}_2\text{Cl}_3$ , 3  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . — In einer mit überschüssigem Kali versetzten *Rhodiumlösung* wird auf Zusatz von etwas Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur ein schwarzer Niederschlag gebildet, der wahrscheinlich reducirtes Rhodium ist (andere Platinmetalle zeigen diese Reaction erst beim Erhitzen). Ammoniak verwandelt die rothe Farbe des Rhodiumsalzes in gelb, unter Fällung von gelbem Rhodiumoxyd; salpeters. Silberoxyd, salpeters. Quecksilberoxydul und essigs. Bleioxyd geben rosenrothe Niederschläge, welche

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 458.

5. g. Platin-  
metalle.

den eben erwähnten Iridiumverbindungen entsprechend zusammengesetzt sind. — Kaliumosmiumchlorid giebt mit salpeters. Silberoxyd einen dunkel-olivengrünen, mit salpeters. Quecksilberoxydul einen hell-braunröthlichen Niederschlag. Jodkalium erzeugt, ohne Fällung, eine tief purpurrothe Fällung, die sich auch beim Erhitzen nicht verändert; Gerbsäure giebt beim Erhitzen eine dunkelblaue, Ferrocyankalium zuerst eine chromgrüne, dann dunkelblaue Färbung. — In einer Auflösung von Rutheniums sesquichlorür erzeugt Schwefelwasserstoffgas nach einiger Zeit einen immer dunkler werdenden Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit, wenn sie nicht zu verdünnt ist, tief blau wird. Schwefelcyankalium färbt die Lösung nach und nach tief purpurroth, dann violett; essigs. Bleioxyd giebt einen purpurrothen, in's Schwärzliche ziehenden Niederschlag; die Lösung des Sesquichlorürs trübt sich beim Stehen, sogleich beim Erhitzen, unter Ausfällung von schwarzem Oxychlorür; mit Kali und Salpeter geglüht liefern die Rutheniumverbindungen schwarzgrünes, in Wasser mit orange-gelber Farbe lösliches, rutheniums. Kali, in welchem Salpetersäure einen schwarzen Niederschlag bildet. — Wenn mehrere Platinmetalle in einer Lösung zugegen sind, so werden die Reactionen der einzelnen Metalle häufig so modificirt, daß leicht Täuschungen eintreten können. So wird die Reaction des Kali's auf Iridium, die schön blaue Färbung, durch die Gegenwart anderer Metalle in nicht zu unbedeutender Menge vollkommen aufgehoben; bei durch Kali nur schwierig fällbaren Oxyden tritt ihre Fällung leichter ein, wenn andere Oxyde vorhanden sind, welche durch Kali leichter fällbar sind; ebenso wird die Reaction des salpeters. Silberoxyds auf Iridium durch andere Platinmetalle um so vollständiger aufgehoben, in je bedeutenderer Menge sie vorhanden sind; Osmium läßt sich dagegen stets durch diese Reaction erkennen; ebenso kann man das Ruthenium stets an dem purpurrothen Niederschlag durch essigs. Bleioxyd erkennen; ein Gemenge von

Ruthenium und Iridium wird durch Schwefelammonium <sup>S. g. Platinmetalle.</sup> purpurroth gefärbt. — In Betreff der Löslichkeit der Platinmetalle in Säuren erwähnt Claus, daß das Palladium, wenn gleich schwer löslich in Salpetersäure, doch am leichtesten löslich sei in Königswasser; ihm folge das Platin. Die übrigen Metalle sind im compacten Zustande unlöslich, im frisch gefällten schwerlöslich. Geringe Beimengungen der unlöslichen Metalle in löslichen werden jedoch löslich, und umgekehrt. Aus platinhaltigem Iridium z. B. kann das Platin durch Säuren auf keine Weise entfernt werden, selbst Eisen und Kupfer werden unter solchen Verhältnissen schwerlöslich. Kali verhält sich zu allen Platinmetallen ähnlich; einige werden leichter, andere schwieriger als kalihaltige Oxyde gefällt; nur Rhodium- und Palladiumoxyd lösen sich leicht in Kali. Iridiumchlorid wird ausnahmsweise durch Kali in Sesquichlorür verwandelt. Ammoniak fällt entweder das Oxyd nur theilweise, oder gar nicht; die ammoniakalische Lösung enthält eine in höherer Temperatur Salmiak zersetzende Base, deren Salze durch Säuren ausgefällt werden können, wenn sie schwerlöslich sind. Vorzugsweise leicht bildet das Palladium solche Verbindungen, dann folgt das Platin, das Rhodium, Iridium und Osmium; das Rutheniumoxyd ist am schwierigsten in Ammoniak löslich. Nur die Palladiumlösung wird sogleich durch Schwefelwasserstoff gefällt, alle übrigen bei gewöhnlicher Temperatur erst nach längerer Zeit und unvollständig, rascher, obwohl auch nicht vollständig, in der Siedhitze; weshalb der Schwefelwasserstoff für analytische Zwecke nicht anzuwenden ist. Nach der Fällbarkeit folgen sich die Chloride der Platinmetalle wie nachstehend: Palladium, Platin, Ruthenium, Rhodium, Osmium, Iridium. Aus Osmiumsäure wird das Metall vollständig durch Schwefelwasserstoff gefällt. Iridiumchlorid wird durch Schwefelwasserstoff in Sesquichlorür, Rutheniums Sesquichlorür in Chlorür verwandelt, was für die Erkennung des letzteren Metalls und die Reindarstellung und Trennung des ersteren

8. s. Platin-  
metalle.

vom Platin wichtig ist. — Die Chloriddoppelsalze geben mit salpeters. Silberoxyd Niederschläge, in welchen das Alkalimetall der ursprünglichen Lösung durch Silber ersetzt ist und welche gewöhnlich alles Platinmetall enthalten. Bei den höheren Chloriden findet in einzelnen Fällen eine von charakteristischer Farbenveränderung begleitete Reduction zu einem niedrigeren Chlorid statt. Aehnlich verhalten sich salpeters. Quecksilberoxydul und essigs. Bleioxyd. Jodkalium fällt aus allen Platinmetalllösungen (mit Ausnahme des Osmiums) beim Erhitzen schwarzes Jodmetall. Ferrocyanium erzeugt in allen Entfärbung ohne Niederschlag; beim Erhitzen tritt oft grüne oder blaue Färbung ein. Schwefelcyanium bewirkt dunklere (beim Ruthenium purpurrothe) Färbung, ohne Niederschlag. Gerbsäure giebt nur mit Rhodium und Osmium blaue Färbung. Beim Schmelzen mit Kali und Salpeter werden alle Platinmetalle in ihre höchsten Oxyde ( $\text{IrO}_3$ ,  $\text{PtO}_3$ ,  $\text{RhO}_3$ ,  $\text{RuO}_3$ ,  $\text{OsO}_3$  und  $\text{OsO}_4$ ) übergeführt. Mit Ausnahme des Rutheniums werden alle von ameisens. Natron reducirt. Eisenvitriol scheidet nur Platin, Palladium und Osmium als Metall ab; nur Rhodium und Palladium lösen sich in schmelzendem saurem schwefels. Kali auf.

Ausführlich erörtert Claus noch die chemischen Verhältnisse des Rhodiums, verglichen mit denen des Iridiums; aus diesem Abschnitt heben wir, da Claus die früheren Angaben über Rhodium- und Iridiumverbindungen als theilweise auf nicht ganz reine Präparate gehend betrachtet, Folgendes hervor.

Bei dem Ueberleiten von Chlor über Rhodium bei schwacher Glühhitze tritt, zuerst nur oberflächlich, Bildung von  $\text{Rh}_2\text{Cl}_3$  ein; um die ganze Menge des Rhodiums in diese Verbindung überzuführen, ist öfteres Zerreiben der Masse und wiederholtes längeres Ueberleiten von Chlorgas nothwendig; eine vorgängige Bildung der von Berzelius angenommenen Verbindung  $\text{Rh}_4\text{Cl}_8 = 2 \text{RhCl} + \text{Rh}_2\text{Cl}_3$  erkennt Claus nicht an, sofern von der ersten Einwirkung

des Chlors an dieselbe rosenrothe, ins Bräunliche spielende s. g. Platinmetalle. Färbung auftritt, welche nach vollendeter Einwirkung des Chlors die Verbindung  $Rh_2Cl_3$  zeigt. Letztere Verbindung wird nur bei starkem Rothglühen reducirt, durch Wasserstoff in der Hitze nur langsam zersetzt, durch concentrirte Salzsäure und Königswasser bei dem Kochen nicht gelöst; durch längeres Kochen mit Kali wird sie gelblich gefärbt, und bei nachherigem Kochen mit starker Salzsäure löst sich nur wenig Sesquichlorür mit rosenrother Farbe, während der größte Theil dieser Verbindung mit der ursprünglichen Färbung ungelöst bleibt. — Das von Berzelius aus der vermeintlichen Verbindung  $Rh_2Cl_3$  dargestellte Oxydoxydul, sowie die durch Glühen des pulverigen Rhodiums an der Luft erhaltenen Präparate hält Claus für Gemenge von metallischem Rhodium und Oxyden desselben. Die durch Glühen von Rhodium mit Kali und salpeters. Kali und Auswaschen der Masse mit Wasser und Säuren zu erhaltende Oxydationsstufe des Rhodiums ist nach Claus, durch wiederholtes Schmelzen mit Kali und salpeters. Kali rein erhalten,  $RhO_2$ , ein kaffeebraunes Pulver (in dem von Berzelius auf diese Art dargestellten und als  $Rh_2O_3$  betrachteten grünlich-braunen, nach dem Entwässern schwarzen Präparat vermuthet Claus einen Gehalt an Iridium). — Aus der Lösung von  $Rh_2Cl_3 + 3 NaCl$  scheidet sich nach Zusatz von Kali allmählig ein rosenrother, noch die dem Natriumdoppelsalz entsprechende Kaliumverbindung enthaltender, Niederschlag ab, welcher nach einiger Zeit, durch Zersetzung der letzteren Verbindung, citrongelb wird; er ist (abgesehen von etwas Kali, das sich auch durch längeres Auswaschen nicht vollständig entziehen läßt)  $Rh_2O_3 + 5 HO$ , löst sich leicht in allen Säuren unter Bildung gelber, nicht krystallisirbarer Salze und auch in Aetzkali. Bei dem Einleiten von Chlor in die letztere Lösung scheidet sich ein schwarzgrüner gallertartiger Niederschlag aus, welcher mehr Sauerstoff enthält als  $Rh_2O_3$ , und weniger als  $RhO_2$ , und mit Salzsäure eine grüne Lö-



8. 8. Platin-  
metalle.

ung bildet, die bei dem Erhitzen unter Chlorentwicklung  $\text{Rh}_2\text{Cl}_3$  giebt; er konnte nicht frei von Kali erhalten werden. — Von Doppelsalzen des Chlorids  $\text{Rh}_2\text{Cl}_3$  untersuchte Claus folgende. Die tief-kirschrothen triklinometrischen Krystalle des Natriumdoppelsalzes sind  $\text{Rh}_2\text{Cl}_3 + 3 \text{NaCl} + 24 \text{HO}$ . Bei dem freiwilligen Verdunsten der mit concentrirter Chlorammoniumlösung gemischten Lösung des vorhergehenden Salzes bilden sich eben so gefärbte schief-rhombische Säulen eines Doppelsalzes  $\text{Rh}_2\text{Cl}_3 + 3 \text{NH}_4\text{Cl} + 3 \text{HO}$ , welches gleichfalls leicht löslich in Wasser und unlöslich in Weingeist ist; aus der bis zum Sieden erhitzten und etwas concentrirten Lösung dieses Salzes krystallisirt bei dem Erkalten die schon von Berzelius untersuchte Verbindung  $\text{Rh}_2\text{Cl}_3 + 2 \text{NH}_4\text{Cl} + 2 \text{HO}$  in heller rothen, schwerer löslichen kurzen Prismen oder sechseitigen Tafeln. Aus der mit Chlorkalium vermischten Lösung des Natriumdoppelsalzes krystallisirt die schon länger bekannte Verbindung  $\text{Rh}_2\text{Cl}_3 + 2 \text{KCl} + 2 \text{HO}$  in braunen, in Wasser schwer löslichen triklinometrischen Prismen; bei dem freiwilligen Verdunsten einer mit concentrirter Chlorkaliumlösung vermischten Lösung von  $\text{Rh}_2\text{O}_3 + 5 \text{HO}$  in Salzsäure krystallisirt nach einigen Wochen  $\text{Rh}_2\text{Cl}_3 + 3 \text{KCl} + 6 \text{HO}$  in dunkelrothen, in Wasser ziemlich schwer löslichen, an der Luft verwitternden triklinometrischen Prismen. Durch Fällung eines der Salze, welche auf 1 Aeq.  $\text{Rh}_2\text{Cl}_3$  2 oder 3 Aeq. basisches Chlormetall enthalten, mit salpeters. Silberoxyd, salpeters. Quecksilberoxydul oder essigs. Bleioxyd werden hell-rosenrothe Niederschläge erhalten, welche auf 1 Aeq.  $\text{Rh}_2\text{Cl}_3$  2 oder 3 Aeq.  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{PbCl}_2$  enthalten. — Ein höheres Chlorid, als  $\text{Rh}_2\text{Cl}_3$ , liefs sich weder im freien Zustand noch in Verbindungen darstellen.

Mit den Doppelsalzen  $\text{Rh}_2\text{Cl}_3 + 3 \text{MeCl} + x \text{HO}$  sind nach Claus die analog zusammengesetzten Iridiumdoppelsalze isomorph, und beide bilden gemischte Krystalle. Die reinen Iridiumdoppelsalze aus dieser Reihe sind olivengrün.

Claus untersuchte die Doppelsalze  $\text{Ir}_2\text{Cl}_3 + 3 \text{NaCl}$  s. g. Platinmetalle.  $+ 24 \text{HO}$  (1),  $\text{Ir}_2\text{Cl}_3 + 3 \text{NH}_4\text{Cl} + 3 \text{HO}$  und  $\text{Ir}_2\text{Cl}_3 + 3 \text{KCl} + 6 \text{HO}$  (die beiden letzten Salze lassen sich aus  $\text{IrCl}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $\text{IrCl}_3 + \text{KCl}$  durch Uebergießen mit Wasser, Zuleiten von Schwefelwasserstoff bis die Flüssigkeit olivengrün geworden ist und Zusatz von Chlorammonium- oder Chloralkaliumlösung erhalten). Claus vermuthet auch die Existenz einer zweiten Reihe von Doppelsalzen, welche auf 1 Aeq.  $\text{Ir}_2\text{Cl}_3$ , 2 Aeq. basisches Chlormetall enthalten; dieselben ließen sich indessen nicht rein darstellen.

Die Ansichten von Claus bezüglich der s. g. Platinbasen wurden schon im vorhergehenden Jahresbericht, S. 369, angeführt; über die dort bereits erwähnten Basen, die sich von Metalloxyden  $\text{R}_2\text{O}_3$  ableiten und mit 3 Aeq. Säure verbinden, hat er jetzt folgendes Speciellere mitgetheilt. — *Rhodiumbase.* Wird eine verdünnte Lösung von  $\text{Rh}_2\text{Cl}_3 + 3 \text{NH}_4\text{Cl} + 3 \text{HO}$  mit überschüssigem Ammoniak versetzt, die citronengelbe Flüssigkeit von der geringen Menge sich ausscheidenden Rhodiumoxydhydrats abfiltrirt und abgedampft, so bleibt eine trockene hellgelbe, ins Röthliche spielende Salzmasse, aus welcher Wasser Chlorammonium auszieht; das rückständige schwerlösliche gelbe krystallinische Pulver ist die Chlorverbindung einer Base, doch noch nicht rein. Durch Lösen in siedendem wässerigem Ammoniak und Concentriren der filtrirten Flüssigkeit erhält man diese Verbindung ganz rein in Form kleiner durchsichtiger triklinometrischer Prismen von der Zusammensetzung  $\text{Rh}_2\text{Cl}_3, 5 \text{NH}_3$ . Diese Verbindung reagirt neutral, ist schwer

(1) Von den durch Karmrodt und Uhrlaub (Jahresber. f. 1851, 372) als  $\text{Ir}_2\text{Cl}_3 + 4 \text{NaCl} + 27 \text{HO}$  betrachteten Krystallen glaubt Claus, daß sie rhodiumhaltig gewesen seien. Auch Marignac (in der S. 16 angef. Schrift, 25) erhielt das Doppelsalz  $\text{Ir}_2\text{Cl}_3 + 3 \text{NaCl} + 24 \text{HO}$  als schwarze, im durchgelassenen Lichte rothbraune Krystalle von rhomboëdrischer Form; sie zeigten die Flächen  $\text{R} \cdot - \frac{1}{2} \text{R} \cdot 0 \text{R}$ , mit den Winkeln  $\text{R} : \text{R}$  in den Endkanten  $= 78^\circ 18'$ ,  $0 \text{R} : \text{R} = 106^\circ 26'$ ,  $- \frac{1}{2} \text{R} : - \frac{1}{2} \text{R}$  in den Endkanten  $= 104^\circ 13'$ ,  $0 \text{R} : - \frac{1}{2} \text{R} = 134^\circ 50'$ .

B. g. Platin-  
metalle.

löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, ohne Zersetzung löslich in ätzendem Kali und Ammoniak; durch Sauerstoffsäuren wird sie auch bei dem Erhitzen nur schwierig und unvollständig, unter Bildung der entsprechenden Sauerstoffsalze der Base, zersetzt. Bei mehrtägigem Digeriren der fein zerriebenen Chlorverbindung mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser erhält man eine hellgelbe Lösung von  $\text{Rh}_2\text{O}_3, 5\text{NH}_3$ , welche in dem leeren Raum verdunstet eine gelbliche Masse hinterläßt; diese Lösung reagirt stark alkalisch und treibt bei dem Erhitzen mit Chlorammonium Ammoniak aus demselben aus. Durch Sättigen der Lösung der Base mit Sauerstoffsäuren und Concentriren wurden erhalten:  $\text{Rh}_2\text{O}_3, 5\text{NH}_3 + 3\text{CO}_2 + 3\text{HO}$  als weisse, luftbeständige, in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliche, stark alkalisch reagirende Salzmasse;  $\text{Rh}_2\text{O}_3, 5\text{NH}_3 + 3\text{NO}_2$  als neutrales gelblich-weißes, sich erst über  $160^\circ$  zersetzendes Salz;  $\text{Rh}_2\text{O}_3, 5\text{NH}_3 + 3\text{SO}_2 + 3\text{HO}$  in gelblich-weißen prismatischen Krystallen, die sich erst über  $180^\circ$  zersetzen; auch das oxals. Salz ist krystallinisch, das phosphors. aber wurde nur als gelbliche gummiähnliche Masse erhalten. — *Iridiumbase*. Wird eine mit stark überschüssigem Ammoniak versetzte verdünnte Lösung von  $\text{Ir}_2\text{Cl}_6 + 3\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{HO}$  in einer damit gefüllten und gut verschlossenen Flasche (damit sich nicht durch Einwirkung von Sauerstoff blaues Iridiumoxydhydrat abscheide) während mehrerer Wochen an einem warmen Orte stehen gelassen, so geht die Farbe der Flüssigkeit aus dem Olivengrünen ins Rosenrothe über; dann erhitzt man die Flüssigkeit in einer flachen Schale zur Entfernung des überschüssigen Ammoniaks so lange, als es ohne starke Bläuung derselben möglich ist, neutralisirt mit Salzsäure und dampft zur Trockne ab. Die rückständige grünlich-gelbe Salzmasse hinterläßt nach dem Ausziehen des Chlorammoniums mittelst kalten Wassers ein hell-fleischfarbenes, fein-krystallinisches Pulver, das in mit etwas Salzsäure versetztem siedendem Wasser gelöst wird; der bei dem Erkalten sich

ausscheidende krystallinische Niederschlag ist  $\text{Ir}_2\text{Cl}_3, 5 \text{NH}_3$ , 8. g. Platinmetalle. durch eine Beimengung von  $\text{Ir}_2\text{Cl}_3$  verunreinigt. Diese Verbindung wird bei dem Auflösen in siedender Ammoniakflüssigkeit unter Ausscheidung von blauem Iridiumoxydhydrat theilweise zersetzt; mit Silberoxyd und Wasser digerirt giebt sie eine rosenrothe alkalische Lösung der Base  $\text{Ir}_2\text{O}_3, 5 \text{NH}_3$ . Durch Sättigung dieser Lösung mit den verschiedenen Säuren wurden erhalten:  $\text{Ir}_2\text{O}_3, 5 \text{NH}_3 + 3 \text{CO}_2 + 3 \text{HO}$  als hell-fleischfarbenedes, fein-krystallinisches, alkalisch reagirendes Pulver;  $\text{Ir}_2\text{O}_3, 5 \text{NH}_3 + 3 \text{NO}_2$  in undeutlichen hell-fleischfarbenen, neutral reagirenden Prismen;  $\text{Ir}_2\text{O}_3, 5 \text{NH}_3 + 3 \text{SO}_2$  als eben so gefärbtes neutrales krystallinisches Salz; alle diese Salze sind in Wasser löslich.



# Organische Chemie.

---

Allgemei-  
nes.  
Constitution  
und Classifi-  
cation der  
organischen  
Verbindun-  
gen.

A. Wurtz (1) hat, im Anschluß an seine weiter unten zu besprechenden Untersuchungen über die Alkoholradicale, Betrachtungen über die Eintheilung der Verbindungen nach verschiedenen Typen und wie man sie sich im elastisch-flüssigen Zustand aus den näheren Bestandtheilen räumlich zusammengesetzt denken könne, mitgetheilt. Unter Erinnerung an frühere in gleicher Richtung angestellte Betrachtungen (2) heben wir, um die von Wurtz durchgeführte Anschauungsweise zu verdeutlichen, nur Folgendes hervor. Er vergleicht stets Quantitäten der verschiedenen Substanzen, welche im elastisch-flüssigen Zustand gleiche Volume (4 Volume, wenn das von 8 Gewichtsth. Sauerstoff erfüllte Volum = 1 gesetzt wird) erfüllen. Den freien Wasserstoff betrachtet er, wie dieß schon früher von anderen Chemikern geschah,  $= H_2 = HH$ , den freien Sauerstoff  $= O_2 = O_2O_2$ ; bei der Bildung des Wassers  $H_2O_2$  trete  $H_2$ , auf die Hälfte des ihm im freien Zustande zukommenden Volums verdichtet, an die Stelle von  $O_2$  im freien Sauerstoff. Ammoniak  $NH_3$  stehe in der Beziehung zum freien Stickstoff  $NN$ , daß in ersterem  $H_3$ , auf  $\frac{1}{2}$  des ihm im freien Zustand zukommenden Volums verdichtet, an der Stelle von  $N$  in

(1) Ann. ch. phys. [8] XLIV, 302. — (2) Jahresber. f. 1852, 431; f. 1854, 371.

dem letzteren stehe; oder in  $H_2H_3$ , welche auf  $\frac{1}{2}$  der Raumerfüllung im freien Zustand verdichtet seien, sei  $H_2$  durch N ersetzt. Er nimmt allgemein an, dieselbe Substanz könne in verschiedenen Condensationszuständen in Verbindungen enthalten sein und Eine Atomgruppe könne mitunter mehrere andere vertreten, und betrachtet dem entsprechend die chemischen Verbindungen, im Wesentlichen an die durch Gerhardt aufgestellte Classification nach Typen sich anschliessend, Wurtz hebt noch hervor, dafs bei dieser Betrachtungsweise, wenn man die Verbindungen von einem Typus ( $HH$  oder  $O_2O_2$  oder  $NH_2$  u. s. f.) als durch Substitution einzelner Atomgruppen in denselben sich ableitend denkt, jede Verbindung wesentlich *binder* constituirt erscheine.

Constitution  
und  
Classification  
der  
organischen  
Verbindun-  
gen.

Auf Betrachtungen, welche W. Knop (1) bezüglich der Veränderlichkeit des Atomgewichts desselben Elements und der Constitution organischer Verbindungen aufzustellen begonnen hat, können wir für jetzt nur verweisen. Auch auf die Betrachtungen, welche Odling (2) über die Constitution der Kohlenwasserstoffe und organischer Verbindungen im Allgemeinen mitgetheilt hat, können wir hier nicht ausführlicher eingehen; Odling vertheidigt die Ansicht, die Annahme von näheren Bestandtheilen, s. g. Radicalen, in solchen Verbindungen sei nur in so fern zulässig, als sie einen Ausdruck für das chemische Verhalten derselben und ihre Beziehungen unter einander abgiebt, nicht aber als der Ausdruck der eigentlichen Constitution der Verbindungen.

Aus einigen analytischen Versuchen mit dem aus-  
waschenen und an der Luft blau gewordenen Rückstand  
von der Destillation der Blausäure, durch welche das Aequi-  
valentverhältnifs von Kalium zum Eisen und Cyan (letzteres

Cyanver-  
bindungen.  
Blausäure.

(1) Pharm. Centr. 1856, 665. 674. — (2) Chem. Gaz. 1855, 176.

**Blausäure.** aus der Differenz berechnet) wie 1 : 2,30 : 3,48 gefunden wurde (was nicht genau der Formel  $KFe_2Cy_3$  entspricht), glaubt Wittstein (1) schliessen zu dürfen, dass bei der ersten Einwirkung der Schwefelsäure auf das Blutlaugensalz — nach dem Schema  $4FeCy_3K_2 + 6(SO_3, HO) = 6(KO, SO_3) + 3FeCy_3H_2 + FeCy_3K_2$  — neben Eisensblausäure schwefels. Kali entstehe, während  $\frac{1}{4}$  des Blutlaugensalzes unzersetzt bleibe. Erstere zerfalle beim Erhitzen in Blausäure und Eisencyanür, welches sich mit dem unzersetzten Blutlaugensalz sofort zu dem unlöslichen Körper  $KCy, Fe_2Cy_3$  verbinde.

**Ferrocyan-Doppelsalze.** Fr. Reindel (2) hat einige Doppelcyanüre dargestellt, welche dem gelben Blutlaugensalz  $Fe_2Cy_6, 4K$  entsprechen, worin ein Theil des Kaliums durch andere Metalle vertreten ist. Sie entstehen aus rothem Blutlaugensalz,  $Fe_3Cy_6, 3K$  oder allen diesem entsprechenden Doppelcyaniden, wenn dieselben mit einer starken Base bei Gegenwart eines reducirend wirkenden Körpers zusammengebracht werden :  $Fe_3Cy_6 + 3K + RO = Fe_3Cy_6 + \frac{3K}{R} + O$ . — *Ferrocyanalkalium-Ammonium*,  $Fe_3Cy_6, \frac{K_3}{Am}\}$  + 6HO, entsteht bei mehrtägiger Berührung einer Mischung von 20 Th. gepulvertem Ferridcyanalkalium, 1 Th. Krümelzucker und überschüssigem Ammoniak. Beim öfteren Umschütteln der nicht völlig schliessenden Flasche wird die anfangs dunkle Farbe der Mischung nach 8 bis 14 Tagen rein gelb. Durch Fällung des gebildeten Salzes mit Weingeist und wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser erhält man hellgelbe quadratische Tafeln, die sich leicht in Wasser lösen, bei 80 bis 100° schon theilweise sich zersetzen und in höherer Temperatur Blausäure und Cyanammonium entwickeln. Die Fällungen mit Metalloxydsalzen sind dieselben wie mit

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 515. — (2) J. pr. Chem. LXV, 450; im Auss. Pharm. Centr. 1855, 692; Chem. Gaz. 1855, 437.

Ferrocyankalium; mit Kali oder Natron erhitzt entwickelt das Salz Ammoniak. Die Analyse wurde theils in der Art ausgeführt, daß aus der Lösung des Salzes alles Cyan in der Siedehitze durch Chlorkupfer als Ferrocyan-Ferrocyan-Doppelsalz.kupfer ausgefällt und in dem (vom Kupfer durch Schwefelwasserstoff befreiten) Filtrat Kalium und Ammonium mittelst Platinchlorid ermittelt wurden, theils wurde die Verbindung nach Bolley's Angabe durch Glühen mit schwefels. und salpeters. Ammoniak zersetzt. — *Ferrocyankalium - Natrium*,  $\text{Fe}_2\text{Cy}_6, \left. \begin{smallmatrix} \text{K}_2 \\ \text{Na}_2 \end{smallmatrix} \right\} + 7 \text{HO}$ , wird erhalten durch Behandeln von Ferridcyankalium mit Krümelzucker und Aetznatron, oder durch Erhitzen einer Auflösung des vorhergehenden Salzes mit dieser Base. Es bildet glasglänzende, nicht verwitternde, den quadratischen ziemlich nahe stehende rhombische Tafeln, leicht löslich in Wasser und bei 200° nur das Krystallwasser verlierend. — Noch viel leichter als durch Krümelzucker entstehen aus den Ferridcyanmetallen durch Behandeln mit schwefligs. Alkalien Ferrocyanmetalle.

A. Schafarik (1) hat die Zusammensetzung der Platincyanverbindungen, für welche Quadrat (2) die von mehreren Seiten angezwifelte Formel  $\text{Pt}_2\text{Cy}_{11}\text{M}_6$  aufgestellt hatte, einer nochmaligen analytischen Prüfung unterworfen. Er erhielt, selbst bei Befolgung der von Quadrat angegebenen Methode zur Darstellung, nur Salze, deren Zusammensetzung der Formel  $\text{PtCy}_3\text{M}$  entsprach. Zur Darstellung des *Kaliumplatincyanürs* empfiehlt Schafarik das von Knop angegebene Verfahren als das bequemste, weil es große Mengen des Salzes in kurzer Zeit zu bereiten gestatte. Es sei vor allem nothwendig, ein völlig chloridfreies Platinchlorür, so wie ein von anderen Metallen vor der Auflösung befreites metallisches Platin anzuwenden. Das Platincyanverbindungen.

(1) Wien. Acad. Ber. XVII, 57; J. pr. Chem. LXVI, 385; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 721; Chem. Gaz. 1855, 441. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 482; f. 1849, 801.



Platincyan-  
verbindun-  
gen.

Platinchlorür trägt man portionenweise in eine concentrirte kalte Lösung von Cyankalium ein, wo man eine klare oder nur wenig trübe Lösung erhält, welche beim Abkühlen zu einem Brei erstarrt. Man läßt denselben auf einem Filtrum möglichst abtropfen und krystallisirt das Salz zwei bis dreimal um. Die Mutterlauge wird durch Kochen mit Vitriolöl zersetzt und das ausgeschiedene gelbe gallertartige Platincyanür, nach dem Auswaschen mit heißem Wasser, in Cyankalium gelöst, wo man sogleich bei der ersten Krystallisation ein reines Salz erhält. Für optische Versuche räth Schafarik, das Salz nach L. Gmelin's Methode durch Glühen von Platinschwamm mit Blutlaugensalz zu bereiten, da der Trichroismus der so erhaltenen Krystalle besonders rein und auffallend sei. Die Axenfarbe des Salzes ist bei etwa 2 Mm. dicken Krystallen ein blasses bräunliches Kirschroth. Aus Schafarik's Analyse ergibt sich die Formel  $\text{KPtCy}_2 + \text{HO} + 2 \text{HO}$ . — Zur Darstellung von *Natriumplatincyanür*,  $\text{NaPtCy}_2 + 3 \text{HO}$ , vermischt man eine Auflösung von Baryumplatincyanür in wenig heißem Wasser mit überschüssiger Lösung von schwefels. Natron, setzt sodann das zehnfache Volum einer Mischung von gleichviel Aether und Weingeist zu und filtrirt nach mehrstündigem Absetzen. Die klare Lösung liefert, zuerst an der Luft, dann über Schwefelsäure verdampft, bis auf den letzten Tropfen farblose, lebhaft glasglänzende Prismen von etwa 8 Mm. Länge und 1 Mm. Dicke. — Das *Ammoniumplatincyanür* erhält man leicht durch Fällung von Baryumplatincyanür mit einem Gemisch von caustischem und kohlen. Ammoniak; das Filtrat liefert tief citrongelbe, 50 bis 80 Mm. lange, aber immer nur dünne Prismen, die meistens strahlig divergiren, und jenen prächtigen blauen Flächenschiller, der allen gelben Salzen dieser Gruppe eigen ist, in hohem Grade zeigen. Das Salz ist etwa im gleichen Gewicht kalten Wassers und in noch weniger absoluten Alkohols löslich; beim Verdampfen sehr concentrirter, mit Ammoniak versetzter Lösungen im Wasserbade bilden sich farblose, durchsichtige Nadeln, mit dem-

selben lasurblauen, dem gelben Salze eigenen Schiller. An der Luft werden diese Krystalle sogleich gelb. Nach Knop rührt dies daher, weil die weissen Krystalle Wasser, nach Quadrat, weil sie Ammoniak abgeben. Schafarik zeigt, dass die gelben Krystalle in einer trockenen Ammoniakatmosphäre unter einem Gewichtsverlust von 4 bis 5 pC. weifs werden und über Schwefelsäure auch weifs bleiben. Nach seiner Analyse ist das gelbe Salz  $\text{NH}_4\text{PtCy}_2 + 2\text{HO}$ , das weisse  $\text{NH}_4\text{PtCy}_2 + \text{HO}$ , und der Uebergang des weissen in das gelbe Salz beruht auf einer Aufnahme von Wasser. Erst bei  $150^\circ$  verlieren beide Salze ihren ganzen Wassergehalt, indem sie schön milchweifs oder perlfarbig werden; über  $300^\circ$  zerfällt das wasserfreie Salz in Platincyanür und Cyanammonium. — Das nach Quadrat's Verfahren durch Kochen von Kupferplatincyanür mit Aetzbaryt oder durch Sättigen von Platincyanwasserstoff mit kohlen. Baryt in der Siedehitze dargestellte *Baryumplatincyanür* hat nach Schafarik die Formel  $\text{BaPtCy}_2 + 2\text{HO} + 2\text{HO}$ . Schon über Schwefelsäure verliert es die Hälfte seines Wassergehalts; bei 140 bis  $150^\circ$  wird es wasserfrei, rein weifs mit einem Stich in's Grünliche, oder mit schwachen indigblauen Streifen durchzogen. Dieses den geeignetsten Ausgangspunct für die Darstellung der meisten anderen Platincyanverbindungen bildende Salz erhält man am Kürzesten in folgender Weise. Eine gesättigte kalte oder nur lauwarme Lösung des Kaliumsalzes wird unter Vermeidung zu starker Erhitzung mit einer äquivalenten Menge Schwefelsäure (auf 100 Salz 23 Säure) und dann mit dem 10fachen Volum 80procentigen Weingeists vermischt. Zusatz von etwas Aether befördert die vollständige Fällung des schwefels. Kalis. Nach einigen Stunden wird die abgekühlte Mischung filtrirt, auf  $\frac{1}{2}$  abdestillirt, mit Wasser vermischt und kochend mit kohlen. Baryt gesättigt. Das so erhaltene Salz ist vollkommen rein. — Das *Strontiumplatincyanür*,  $\text{SrPtCy}_2 + 2\text{HO} + 3\text{HO}$ , erhält man durch Sättigen von Platincyanwasserstoff mit kohlen. Strontian in grossen dicken,

Platincyan-  
verbindun-  
gen.

Platincyan-  
verbindun-  
gen.

milch- oder perlfarbenen Tafeln, oder in gelblichen, prismatischen Krystallen, mit violettem, milchigem Schimmer in axialer Richtung; aus der (etwas Schwefelcyanstrontium enthaltenden) Mutterlauge auch in vollkommen farblosen, durchsichtigen Krystallen, welche in axialer Richtung roth-violetten Milchschein zeigen und in ihrer Gestalt ganz der gewöhnlichen Arragonitcombination gleichen. Die milchfarbigen oder auch durchsichtigen Krystalle dieses auf verschiedene Weise erhaltenen Salzes werden über Schwefelsäure in 24 Stunden prachtvoll purpurviolett, wie eine Lösung von übermangans. Kali, und nehmen zugleich einen goldgrünen metallischen Oberflächenschiller an; an freier Luft erhalten die Krystalle in wenigen Tagen wieder ihr früheres Ansehen. Auch eine Lösung des Salzes, in heißen Gefäßen umgeschwenkt, überzieht diese mit violett-purpurner goldgrün glänzender Kruste. Bei 100° wird das Salz trüb, tief orangefarben, mit lasurblauem Flächenschimmer; bei 150° weiß und wasserfrei, schon beim Anhauchen aber sogleich schwärzlich purpurfarben anlaufend. — *Calciumplatincyanür*,  $\text{CaPtCy}_2 + 2\text{HO} + 3\text{HO}$ , erhält man am besten durch Sättigen von Platincyanwasserstoff mit kohlens. Kalk, in gelben Krystallkrusten oder in Drusen, welche aus concentrisch gruppirten Prismen von 25 Mm. Länge bestehen und deren Trichroismus mit grünlichem Grundton dem des Baryumsalzes an Schönheit kaum nachsteht. Bei 100° wird das Salz blaß rosenroth ( $\text{CaPtCy}_2 + 2\text{HO}$ ). — *Magnesiumplatincyanür* erhält man von gleicher Beschaffenheit durch Fällen von Baryumplatincyanür mit schwefels. Magnesia oder durch Eindampfen des Kaliumsalzes mit schwefels. Magnesia und Behandeln mit Alkohol, oder auch durch Sättigen von Platincyanwasserstoff mit kohlens. Magnesia in der Siedehitze, in den bekannten prachtvollen, 2 bis 4 Mm. dicken Krystallen. Aus der Lösung des scharf entwässerten Salzes in heißem absolutem Alkohol krystallisiren beim Erkalten zarte, weiße, atlasglänzende Fasern, die bei Luftzutritt gelb werden und sich endlich zu carminrothen, goldglänzen-

den Krystallkrusten zusammenziehen. Beim Verdampfen der alkoholischen Lösung an der Luft erhält man dünne citrongelbe rectanguläre Tafeln mit blauem Flächenschimmer. Die Analyse gab für den Platin-, Magnesium- und Wassergehalt Zahlen, welche für das wasserhaltige Salz am nächsten mit der Formel  $\text{MgPtCy}_2 + 2 \text{HO} + 5 \text{HO}$  übereinstimmen.

— *Kupferplatincyänür*,  $\text{CuPtCy}_2$ , erhält man durch Fällung einer löslichen Platincyänürverbindung mit einem Kupferoxydsalz als voluminösen, bald blaugrünen, bald gelbgrünen Niederschlag, der sich bei Ueberschufs von Kupfersalz nach 24 Stunden klar absetzt, der aber mit reinem Wasser nur äußerst schwer auszuwaschen ist. Beim Trocknen schrumpft die Verbindung sehr stark zu gras- oder lauchgrünen Stücken zusammen, welche ein berggrünes Pulver geben. In Wasser suspendirt und mit Chlor behandelt wird sie langsam unter Bildung grüner Krystalle (von Kupferplatinchlorcyanid) zersetzt. Durch Kochen mit Schwefelsäure oder einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure erleidet sie keine Veränderung. — *Quecksilberplatincyänür*. Die Auflösung von Kaliumplatincyänür giebt mit Sublimat einen weissen, mit salpeters. Quecksilberoxydul einen anfangs weissen, dann bei steigendem Zusatz gelb, grün, zuletzt schön blau werdenden Niederschlag, der durch Waschen mit Wasser aber eine graue Farbe annimmt. Der weisse Niederschlag ist Quecksilberplatincyänür, der blaue enthält auch (Jahresber. f. 1847 und 1848, 484) salpeters. Quecksilberoxydul. Schafarik fand, dafs der blauen Verbindung durch Waschen mit heifsem Wasser nicht alles salpeters. Quecksilber entzogen werden könne. Beim Erhitzen wird das blaugraue Salz bei 200° bis 250° allmählig weifs, unter Verflüchtigung von etwas Quecksilber; über 300° wird es schwach braun, ohne Aenderung der Zusammensetzung; im Platintiegel geglüht entweicht Quecksilber und Cyan unter Bildung von gelbem Platincyänür, das sich erst bei stärkerem Erhitzen zersetzt. Für das so erhaltene Salz findet Schafarik die Formel  $\text{HgPtCy}_2$ . Dafs die Kupfer- wie die Queck-

Platincy-  
an-  
verbindun-  
gen.

silberverbindung die angegebene Zusammensetzung haben, ergibt sich noch daraus, daß sie mit Schwefelwasserstoff nur Schwefelmetall und Platinblausäure, aber keine Blausäure oder Schwefelblausäure liefern, was nach den Quadrat'schen Formeln der Fall sein müßte. — Erhitzt man Ammoniumplatincyänür auf 300° im Sandbad, so werden die gelben Krystalle zuerst weiß, dann unter Entwicklung von Cyanammonium wieder gelb, dann zu schön schwefelgelben Pseudomorphosen von Platincyänür, die bei Luftzutritt verglimmen und deutliche Pseudomorphosen von Platinchwamm nach Ammoniumplatincyänür hinterlassen. Auch beim Kochen von Platinblausäure mit Salpetersäure entsteht, neben anderen Producten, Platincyänür, in welchem Schafarik, wie auch Knop, 76 bis 77 pC. Platin fand. Die Formel  $PtCy$  verlangt 79,2 pC.

Cyanverbin-  
dungen der  
Platin-  
metalle.

Claus (1) hat die Doppelcyanüre der Platinmetalle näher untersucht und gefunden, daß in diesen Cyanverbindungen ein Aehnlichkeitsverhältniß der Platinmetalle in der Art sich besonders deutlich ausspricht, daß die Metalle folgende Gruppenpaare bilden, von welchen jedes Paar aus je einem Metall mit hohem und einem Metall mit niedrigem Atomgewicht besteht :

Platin	Iridium	Osmium
Palladium	Rhodium	Ruthenium.

Die Cyanverbindungen der einzelnen Paare haben gleiche Form und Eigenschaften, und zeigen, mit wenigen Ausnahmen, eine solche Aehnlichkeit in den Reactionen, daß sie für identisch gehalten werden könnten. Auch die Isomorphie der Sesquichlorür-Doppelsalze des Rhodiums und Iridiums, sowie die analoge Zusammensetzung der Basen dieser Metalle berechtigen zu dieser Gruppierung. Die Kaliumdoppelcyanüre der ersten Gruppe sind nach der Formel  $MCy_3, K, 3HO$ , die der zweiten nach der Formel  $M_2Cy_3, 3 K$ , und die der dritten nach der For-

(1) In der S. 423 angef. Schrift, S. 98 ff.

mel  $\text{MCy}_3$ , 2 K, 3 HO zusammengesetzt. — Diese Salze erhält man, mit Ausnahme des Palladiumsalzes, nach Claus am leichtesten durch Zusammenschmelzen von 1 Th. des Chlorammonium-Doppelchlorids mit  $1\frac{1}{2}$  Th. gepulvertem Cyankalium in einem Porcellantiegel während 10 bis 15 Minuten. Die in  $2\frac{1}{2}$  Th. siedendem Wasser gelöste Masse setzt nach dem Filtriren und Erkalten Krystalle der Doppelverbindung ab, während Chlorkalium, Cyankalium und Aetzkali in der Mutterlauge bleiben. Man spült die Krystalle mit kaltem Wasser ab; durch Umkrystallisiren erhält man sie nie so groß und schön als aus der ersten Lauge. Das Rhodiumsalz ist schwierig in reinen Krystallen zu erhalten, da es gleiche Löslichkeit mit Chlorkalium hat; das Palladiumsalz gewinnt man leichter durch Auflösen von Cyanpalladium in Cyankalium.

Cyanverbindungen der Platinmetalle.

Das *Iridicyankalium*,  $\text{Ir}_2\text{Cy}_6$ , 3 K, krystallisirt in vierseitigen triklinometrischen Prismen, welche durchsichtig, farblos und luftbeständig sind; es hat einen bitterlich-salzigten Geschmack, löst sich leicht in Wasser, schwer in starkem Weingeist, verknistert beim Erhitzen und wird nur schwer von Chlor und Königswasser zersetzt. Mit Schwefelsäure erhitzt entweicht Blausäure und es scheidet sich ein graubräunlicher flockiger Niederschlag aus, welcher wahrscheinlich Iridiumsescquicyanür ist. Mit Metallsalzen giebt es verschieden gefärbte, nachstehend erwähnte Niederschläge (das entsprechende Rhodiumsalz zeigt völlig gleiches Verhalten). Mit Eisenvitriol entsteht ein weißer, mit Eisenchlorid ein hellgelber, ins Grünliche spielender, mit Kupfervitriol ein himmelblauer, mit salpeters. Quecksilberoxydul und schwefels. Zinkoxyd ein weißer Niederschlag. Platinchlorid und essigs. Bleioxyd geben keine Fällung und durch Salzsäure und Aether wird keine Metallblausäure abgeschieden. — Die abweichende Analyse dieses Salzes von Rammelsberg erklärt Claus aus einem Rhodiumgehalt. — Das *Rhodidcyankalium*,  $\text{Rh}_2\text{Cy}_6$ , 3 K, unterscheidet sich von dem Iridicyankalium nur dadurch, daß eine

Cyanverbindungen der  
Platinmetalle.

Lösung des ersteren mit einer geringen Menge einer Säure, besonders Essigsäure versetzt, sich vorübergehend schwach rosenroth färbt; das Iridiumsals wird nicht verändert. — Das *Rutheniocyankalium*,  $\text{RuCy}_3, 2 \text{ K} + 3 \text{ HO}$ , krystallisirt in kleinen durchsichtigen farblosen quadratischen Tafeln, an welchen die Flächen des Octaëders die Abstumpfung der Kanten bilden. Es ist leichtlöslich in Wasser, schwerlöslich in Weingeist, krystallisirt in allen Verhältnissen mit Ferrocyankalium zusammen, weshalb das Salz nicht durch Schmelzen des Metalls oder seiner Salze mit Blutlaugensalz rein dargestellt werden kann. Mit Salzsäure erhitzt entwickelt sich Blausäure, und nach längerer Zeit entsteht ein tief violettblauer Niederschlag, der aus Rutheniumcyanür und etwas Cyankalium besteht. Chlorgas erzeugt, unter wahrscheinlicher Bildung von Ruthenidcyankalium, braungelbe Färbung der Lösung, welche rasch zersetzt und dunkelgrün wird, ohne daß sich eine krystallisirbare Verbindung daraus gewinnen ließe. Durch Salzsäure und Aether wird aus der Lösung des Rutheniocyankaliums die Rutheniocyanwasserstoffsäure,  $\text{RuCy}_3, 2 \text{ H}$ , in perlmutterglänzenden weißen Blättchen gefällt, welche stark sauer, etwas schrumpfend schmecken, sich leicht in Wasser und Weingeist lösen und an der Luft sich nur schwach bläulich färben. Nur das Ruthenio- und Osmiocyankalium theilen diese Eigenschaft mit dem Ferrocyankalium; die übrigen Platinsalze liefern in dieser Weise keine Metallblausäure. Die Reactionen des Rutheniocyankaliums und des Osmiocyankaliums sind denen des Ferrocyankaliums sehr ähnlich: Eisenoxydulsalze werden hellviolett, Eisenoxydsalze dunkelviolettblau, Kupferoxydsalze schmutzgröthbraun, salpeters. Quecksilberoxydul, essigs. Bleioxyd und schwefels. Zinkoxyd weiß gefällt, Platinchlorid erzeugt eine dunkelbraune Färbung. — Das *Osmiocyankalium*,  $\text{OsCy}_3, 2 \text{ K}, 3 \text{ HO}$ , ist in Form und Eigenschaften dem Rutheniocyankalium ganz gleich; beide Salze verwittern an der Luft. Die Osmiocyanwasserstoffsäure,  $\text{OsCy}_3, 2 \text{ H}$ , ist von Claus nicht analysirt worden.

Zur Darstellung von Knallquecksilber verfährt man nach Liebig (1) am besten in folgender Weise. 3 Theile Quecksilber werden in 36 Th. Salpetersäure von 1,34 bis 1,345 spec. Gew. in einem weiten Glaskolben, welcher wenigstens 18 mal die Mischung faßt, in der Kälte gelöst. Der Kolben ist groß genug, daß der größte Theil der gebildeten gasförmigen salpetrigen Säure im Gefäße bleibt. Nach vollständigem Verschwinden des Metalls gießt man die Lösung in ein zweites Gefäß, worin sich 17 Th. Weingeist von 90 bis 92° Tralles befinden, gießt sie sodann wieder in den Kolben zurück, worin die Auflösung des Metalls vorgenommen worden ist, und schwenkt stark um, um die Absorption der salpetrigen Säure durch die Flüssigkeit zu bewirken. Nach 5 bis 10 Minuten steigen Bläschen auf, und auf dem Boden des Gefäßes scheint sich eine stark lichtbrechende, specifisch schwerere Flüssigkeit abzusondern, die man durch gelindes Schütteln mit der übrigen mischt; es kommt jetzt ein Zeitpunkt, wo sich die Flüssigkeit durch Ausscheidung von Metall schwärzt, und es beginnt eine äußerst stürmische Reaction, unter Ausstoßung eines dichten weißen Dampfes und Spuren von salpetriger Säure, die man durch allmähliches Zufliessenlassen von weiteren 17 Theilen desselben Weingeists mäßigt. Als bald verschwindet die Schwärzung und es beginnt die Ausscheidung des krystallinischen Knallquecksilbers; gegen das Ende hin werden die kleinen Krystalle an der Oberfläche der Flüssigkeit käseähnlich durch Gasblasen schwimmend erhalten, die beim Nachfliessen des Weingeists entweichen, so daß zuletzt nach dem Erkalten alles Knallquecksilber den Boden einnimmt. Nach dieser Methode bleibt keine Spur Quecksilber in Lösung und man erhält die ganze Menge (4,6 Th.) Knallquecksilber, die sich aus der vorgeschriebenen Menge Metall bilden kann.

(1) In der S. 448 angef. Abhandl.



Knall-  
quecksilber.

L. Schischkoff (1) hat das Knallquecksilber nochmals analysirt. Das hierzu verwendete, aus einer Zündhütchenfabrik stammende Präparat, durch Schlämmen von etwas beigemengtem oxals. Quecksilberoxydul befreit, erschien unter dem Mikroskop als kleine halbdurchsichtige rhombische Pyramiden mit Endflächen. Die Analyse wurde durch Verbrennung mit Kupferoxyd ausgeführt, zur Quecksilberbestimmung durch Glühen mit Kalk. Die erhaltenen Zahlen stimmen mit der dem Knallsilber entsprechenden Formel  $C_4N_2Hg_2O_4$ . Aus Wasser umkrystallisirt bildet die Verbindung weißse oder schwach-gelbliche seiden-glänzende Nadeln, in welchen Schischkoff nach 2 Quecksilberbestimmungen 1 Aeq. Wasser annimmt.

Knallsilber.

O. B. Kühn (2) spricht neuerdings eine von ihm schon früher (3) aufgestellte Ansicht über die Zusammensetzung des Knallsilbers wieder aus, wonach dasselbe eine Doppelverbindung von Cyansilber mit einem Silbersalz einer Säure des Cyans mit 3 At. Sauerstoff ( $AgCy + AgO, CyO_3$ ) wäre. Kühn bestrebt sich jetzt, die Existenz dieser für sich unbekannten Säure des Cyans aus dem Verhalten der knalls. Salze gegen Ferrocyankalium zu erklären. Er findet nämlich, daß Knallsilber bei der Digestion mit Blutlaugensalz das letztere, unter gleichzeitiger Bildung von Cyansilberkalium und eines mit rother Farbe löslichen Körpers von unbekannter Zusammensetzung, in Ferridcyankalium verwandle. Die Zersetzung ist vollständig bei Einwirkung von 1 Aeq. Knallsilber auf 2 Aeq. Ferrocyankalium.

Fulmin-  
säure oder  
Isocyanur-  
säure.

Liebig (4) hat bei Untersuchung der Veränderung, welche das Knallquecksilber beim längeren Sieden mit

(1) In der S. 452 angef. Abhandl. — (2) Pharm. Centr. 1855, 609; Chem. Gaz. 1856, 189. — (3) Berzelius' Jahresber. XII, 93. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCV, 282; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 459; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 79; Ann. ch. phys. [3] XLV, 353; Anzeige der Resultate Compt. rend. XLI, 293; Instit. 1855, 294; Cimento II, 125; Pharm. Centr. 1855, 705.

Wasser erfährt, eine neue Säure, die *Fulminursäure*,  $C_6N_8H_8O_6$ , entdeckt. Beim Kochen mit Wasser ändert das Knallquecksilber seine Farbe, indem gleichzeitig die fulminirenden Eigenschaften desselben abnehmen; nach 4- bis 5stündigem Kochen ist das gelblichgraue krystallinische Salz in ein grünbraunes Pulver übergegangen, welches beim trockenen Erhitzen mit rascher Gasentwicklung sich zersetzt und beim Glühen einen gelben, quecksilberfreien Rückstand läßt, der zuletzt in Cyan und Stickgas zerfällt. Kocht man frisch bereitetes, gut ausgewaschenes und noch feuchtes Knallquecksilber in einem Glaskolben mit einer sehr verdünnten Lösung eines Chloralkalimetalls, so löst es sich nach  $\frac{1}{4}$  Stunde völlig auf, indem sich kurze Zeit darauf Quecksilberoxyd mit hellgelber Farbe abscheidet. Filtrirt man die beim Kochen klar gewordene Flüssigkeit, so enthält sie, neben Quecksilberchlorid, ein Salz der Fulminursäure in Auflösung; versetzt man sie mit etwas Salmiak, so wird das Quecksilber als weißer Präcipitat gefällt und beim Verdampfen des Filtrats erhält man Krystalle des Salzes der Fulminursäure, dessen Chlormetall zur Darstellung verwendet worden ist. Nach den Gleichungen:  $3 CyO + 3 HgO + 3 ClM = 3 CyO, 3 MO + 3 ClHg$  und  $3 CyO, 3 MO + 2 HO + 3 HgCl = 3 CyO \begin{matrix} 2 HO \\ MO \end{matrix} \} + \begin{matrix} ClHg \\ 2 ClM \end{matrix} \} + 2 HgO$

Fulminur-  
säure oder  
Isocyanur-  
säure.

erklärt sich der Vorgang der Bildung des fulminurs. Salzes. Die Formel der bei 100° getrockneten Säure ist  $C_6N_8H_8O_6$ , in den Salzen  $C_6N_8H_8MO_6$  ist 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Metall vertreten. — Zur Darstellung des *fulminurs. Ammoniake* erhitzt man 60 bis 75 Grm. Knallquecksilber mit 700 bis 800 CC. Wasser und 60 CC. einer kalt gesättigten Salmiaklösung auf einem Sandbad zum Sieden, wo nach wenigen Minuten die Ausscheidung derselben krystallinischen Verbindung beginnt, welche aus weißem Präcipitat durch Kochen mit Wasser oder Alkalien entsteht. Wenn die Gefäßwände sich nicht weiter mit diesem Absatz bedecken, versetzt man die Flüssigkeit so lange mit causti-

Fulmin-  
säure oder  
Isocyanur-  
säure.

schem Ammoniak, als noch ein weißer Niederschlag gebildet wird, filtrirt sodann und verdampft zur Krystallisation. Die erhaltenen gelben Krystalle werden mit Wasser, zuletzt mit Weingeist abgewaschen und aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Blutkohle umkrystallisirt. Die ausgezeichnet schönen, blendendweißen Krystalle besitzen ein starkes Lichtbrechungsvermögen und doppelte Strahlenbrechung (1) und enthalten kein Krystallwasser; sie sind wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Trocken erhitzt schmilzt das Salz, wird schwarz und entwickelt Blausäure, Ammoniak, später Cyansäurehydrat, das mit dem Ammoniak in dem oberen Theil der Röhre sich in Harnstoff umsetzt. Nach der Analyse hat das Salz die Formel  $C_6N_3H_2(NH_4)O_6$ . — Das *Kalisalz* erhält man in gleicher Weise wie das Ammoniaksalz, unter Anwendung von Chlorkalium statt des Salmiaks. Die erhaltenen Krystalle sind sogleich weiß und bilden lange Säulen von starkem Glanz und Lichtbrechungsvermögen; sie sind in kaltem Wasser noch schwerer löslich als das Ammoniaksalz. Beim Erhitzen verglimmt das Salz unter schwacher Feuererscheinung und Gasentwicklung. Mit Chlorkalium geglüht entwickelt sich Blausäure, kohlen. Ammoniak und ein Gasgemenge, worin auf 2 Vol. Kohlensäure 1 Vol. Stickgas enthalten ist. Im Rückstand bleibt neben Chlorkalium auch Cyankalium. Das Kalisalz hat die Formel  $C_6N_3H_2KO_6$ . — Das *Barytsalz* erhält man als krystallinischen Brei, wenn man warm gesättigte Lösungen der vorhergehenden Salze mit Chlorbaryum mischt. Es bildet feine kurze, weiße Nadeln, aus heißem Wasser in einzelnen harten Krystallen herauskrystallisirend. Die Krystalle sind farblos, durchsichtig, häufig als rhömbische Prismen

(1) Ueber die optischen Eigenschaften einiger fulminurs. Salze, namentlich des monoklinometrisch krystallisirenden Ammoniaksalzes, hat Rood (Ann. Ch. Pharm. XCV, 291) nähere Angaben gemacht. Ueber die Krystallform des Ammoniak- und des Kalisalzes vgl. auch S. 452.

mit makrodiagonalem Doma erscheinend. Ihre Formel ist  $C_6N_3H_2BaO_6 + 2HO$ ; der Wassergehalt entweicht bei 150 bis 180°. — Das *Silbersalz*,  $C_6N_3H_2AgO_6$ , scheidet sich beim Erkalten einer heißen Mischung von fulminurs. Kali oder Ammoniak mit salpeters. Silberoxyd in langen seiden-glänzenden Nadeln aus, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind. Das Salz löst sich ohne Veränderung umkrystallisiren und verhält sich beim Erhitzen wie cyans. Silberoxyd. — Die fulminurs. Salze von Kalk, Magnesia und Låthion sind in Wasser und Alkohol löslich; neutrale Bleisalze werden durch die fulminurs. Alkalien nicht gefällt; basisch essigs. Bleioxyd giebt einen weissen krystallinischen Niederschlag eines basischen Bleisalzes (mit 64 pC. Oxyd, entsprechend der Formel  $C_6N_3H_2PbO_6 + PbO$ ), welches sich aus heißem Wasser in gelblichen harten Krystallen absetzt. — Durch Zersetzung dieses basischen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man leicht die Fulminursäure. Die Lösung der Säure schmeckt sehr sauer, läst sich ohne Zersetzung verdampfen und erstarrt an einem warmen Orte zu einer festen gelblichen, kaum krystallinischen Masse, welche sich in heißem Alkohol löst, ohne sich daraus wieder abzuscheiden. Beim Erhitzen für sich verpufft sie schwach; beim Sieden ihrer wässerigen Lösung mit Mineralsäuren wird sie zersetzt, unter Entwicklung von Kohlensäure, Bildung eines Ammoniaksalzes und einer nicht weiter untersuchten braunen Substanz. Ein Aether der Säure liefs sich nach den gewöhnlichen Methoden nicht erhalten (vgl. S. 453). — Die Beziehungen der Knallsäure zur Fulminursäure sind demnach ähnlich denen der Cyansäure zur Cyanursäure; sowie aus 3 Aeq. Cyansäure 1 Aeq. der mehrbasischen Cyanursäure entsteht, so bildet sich aus 3 Aeq. Knallsäure 1 Aeq. der einbasischen Fulminursäure. — Beim Glåhen mit Natronkalk entwickeln die fulminurs. Salze, mit Ausnahme des Ammoniaksalzes, neben Ammoniak auch Stickgas, weshalb ihre Analyse auf diesem Wege nicht ausführbar ist.

Fulminursäure oder Isocyanursäure.

Fulminur-  
säure oder  
Isocyanur-  
säure.

Fast gleichzeitig (1) mit Liebig hat auch L. Schischkoff (2) die vorstehend beschriebene Säure durch Zersetzung des Knallquecksilbers erhalten und dieselbe *Isocyanursäure* genannt. Wir behalten auch in den nachstehenden Mittheilungen den von Liebig gewählten Namen bei. Schischkoff fand, daß Knallquecksilber mit einer schwachen Lösung von Jodkalium bei gelindem Erwärmen sich mit gelber, bei stärkerem Erhitzen mit kirschrother Farbe auflöse und daß sich dann beim Abkühlen glänzende, weiße, höchst explosive Blättchen abscheiden, unlöslich in Wasser und Weingeist, am Lichte durch Bildung von Jodquecksilber sich röthend. Nach einer Quecksilberbestimmung berechnet Schischkoff für diese Verbindung die Formel  $2 \text{ C}_4\text{N}_2\text{Hg}_2\text{O}_4$ , KJ. Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium erzeugen unter denselben Umständen analoge Verbindungen. Das Kalisalz der neuen Säure erhielt Schischkoff durch *Kochen* von Knallquecksilber mit Jodkalium oder Chlorkalium, also in gleicher Weise wie Liebig. Er fand auch für die Säure und ihre Salze die gleiche Zusammensetzung (3). Die Säure erhielt Schischkoff

(1) Vgl. Petersb. Acad. Bull. XIV, 222; Chem. Centr. 1856, 242. —

(2) Petersb. Acad. Bull. XIV, 97; J. pr. Chem. LXVI, 348; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 58; Pharm. Centr. 1855, 707, 733; Chem. Gaz. 1855, 421, 456; Anzeige der Resultate Compt. rend. XLI, 528; Instit. 1855, 348.

— (3) Schischkoff theilt noch krystallographische Bestimmungen von Gadolin bezüglich des Kali- und des Ammoniaksalzes mit. Beide Salze krystallisiren monoklinometrisch; Gadolin betrachtet sie als isomorph und nimmt das Verhältniß der Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe bei dem Kalisalz = 0,5336 : 1 : 1,2814 (Winkel der beiden letzteren Axen  $83^\circ 18'$ ) und bei dem Ammoniaksalz = 0,5357 : 1 : 1,2925 ( $81^\circ 4'$ ) an. Beide Salze zeigen sich in der Richtung der Orthodiagonale prismatisch ausgebildet. Für die gewöhnlichste Combination des Kalisalzes deutet Gadolin die Flächen als  $0P. + P\infty. - P\infty. \infty P\infty. \infty P. - 2P$ ; es ist die Neigung  $\infty P : \infty P$  im klinodiagonalen Hauptschnitt =  $56^\circ 30'$ ,  $0P : + P\infty = 125^\circ 0'$ ,  $0P : - P\infty = 133^\circ 5'$ . Für das Ammoniaksalz deutet Gadolin die beobachteten Flächen als  $\infty P\infty. + P\infty + \frac{1}{2} P\infty. - \frac{1}{2} P\infty. + \frac{1}{2} P. (\frac{1}{2} P\infty)$ ; es ist die Neigung  $\infty P\infty : + P\infty = 139^\circ 1'$ ,  $\infty P\infty : + \frac{1}{2} P\infty = 105^\circ 35'$ ,  $\infty P\infty : - \frac{1}{2} P\infty = 120^\circ 41'$ . Die Krystalle des Kalisalzes ergaben vollkommene Spaltbarkeit parallel  $0P$ .

aus dem Silbersalz durch Zersetzung mittel Salzsäure oder Schwefelwasserstoff; sie krystallisirt nach ihm aus einer gesättigten weingeistigen Lösung in kleinen, farblosen Prismen; ihre concentrirte Auflösung hat die Eigenschaft, Nadelholz intensiv rosenroth zu färben. Das charakteristischste Salz der Säure ist das Cuprammoniumsalz. Man erhält es durch Vermischen der Säure mit einer Lösung eines Kupfersalzes in überschüssigem Ammoniak und Erhitzen zum Sieden, wo sich nach dem Erkalten prachttvolle, glänzende, dunkelblaue Prismen absetzen, welche erst über 150° C. sich unter Verpuffung zersetzen. Sie sind fast unlöslich in Wasser und sehr schwer löslich in Ammoniak; Schischkoff berechnet aus einer Kupferoxydbestimmung für dieses Salz die Formel  $C_6N_3H_3(NH_3Cu)O_6 + NH_3$ , wonach es also eine Verbindung des Cuprammoniumsalzes mit Ammoniak wäre. Die Fulminursäure verbindet sich mit Harnstoff und Anilin zu krystallinischen Körpern. Der Aether der Fulminursäure wird nach Schischkoff erhalten durch Behandeln des mit Weingeist übergossenen Kalisalzes mit salzs. Gas, jedoch nur so lange, bis gerade das Kalisalz zersetzt ist. Ein Ueberschufs von Salzsäure zerlegt den Aether unter Bildung eines festen krystallinischen Körpers. Nach dem Abdestilliren des Weingeists wird durch Wasserzusatz eine angenehm gewürzhaft riechende Flüssigkeit abgeschieden, ein anderer Theil kann durch Schütteln mit Aether erhalten werden. Durch eine weingeistige Lösung von Aetzkali wird der Aether schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von fulminurs. Kali zersetzt. Er kann nicht ohne Zersetzung destillirt werden. Beim Vermischen seiner weingeistigen Lösung mit Anilin scheiden sich nach einigen Tagen farblose, prismatische, seidenglänzende Krystalle ab, welche bei 100° sich bräunen und schmelzen. Sie sind wahrscheinlich das Anilid der Fulminursäure. — Nach Schischkoff verpuffen die Fulminursäure und ihre Salze beim Erhitzen; concentrirte Schwefelsäure zersetzt sie ohne Schwärzung und unter Bildung

Fulminur-  
säure oder  
Isocyanur-  
säure.

Fulminursäure oder Isocyanursäure.

von Ammoniak, Kohlensäure und Kohlenoxyd. Starke Salzsäure erzeugt ebenfalls Ammoniak unter Entwicklung von Kohlensäure; bei nicht zu lange dauernder Wirkung der Säure erzeugen Kalk- und Barytsalze in der neutralisirten Lösung weiße Niederschläge. Barytwasser zersetzt die Fulminursäure beim Erhitzen unter Ammoniakentwicklung und Fällung von kohlen. Baryt, der wahrscheinlich dieselbe Verbindung enthält, welche durch Zersetzung der Fulminursäure mittelst Salzsäure entsteht. Salpetrige Säure, durch eine Auflösung von Fulminursäure geleitet, bewirkt eine heftige Gasentwicklung und die Bildung einer stickstoffhaltigen Säure, welche durch salpeters. Silberoxyd, aber nicht durch Kalksalze fällbar ist. Durch Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium oder das entsprechende Kaliumsalz wird die Fulminursäure nicht zersetzt. Beim Erhitzen von essigs. Eisenoxydul mit fulminurs. Salzen scheiden sich prächtige hellgrüne Krystalle von fulminurs. Eisenoxydul aus.

Eine schwach erwärmte, mit Salpetersäure angesäuerte Auflösung von salpeters. Quecksilberoxyd nimmt unter bald eintretender Entwicklung von Kohlensäure und Stickstoff viel Knallquecksilber auf; gleichzeitig entsteht ein gelber Niederschlag, der sich mit Ammoniak schwärzt und welcher nach Schischkoff zwei durch Schwefelwasserstoff abscheidbare Säuren enthält, welche als Ammoniaksalze durch Behandeln mit absolutem Weingeist getrennt werden können. Der darin unlösliche, aus Wasser umkrystallisirte Antheil bildete mit Kalk- und Barytsalzen einen Niederschlag und mit Silberoxyd ein sehr explosives Salz; der in Alkohol lösliche Theil ist dagegen nicht durch Kalksalze fällbar. Beide Säuren, deren nähere Untersuchung noch fehlt, sind stickstoffhaltig und nach der Ansicht von Schischkoff identisch mit den Säuren, welche durch salpetrige Säure einerseits, durch Salzsäure und Alkalien andererseits aus Fulminursäure gebildet werden. Das salpeters. Quecksilberoxyd verwandelt sich bei der Bildung dieser Säuren in Oxydulsalz. — Aus Knallsilber konnte Schisch-

• k off durch Einwirkung von Jod- oder Chlorkalium keine Fulminursäure erhalten; die eine Hälfte des Metalls scheidet sich sofort aus, während die andere in Lösung bleibt; auch nach lange anhaltendem Kochen erhält man nichts anderes als ein knalls. Doppelsalz. — Knallquecksilber wird durch concentrirte Kalilauge erst beim Erwärmen unter heftiger Reaction zersetzt. Unter von selbst erfolgendem starkem Aufkochen entsteht ein olivengrüner Niederschlag, während die Flüssigkeit cyans. Kali enthält. Der olivengrüne, früher für Quecksilberoxydul gehaltene Niederschlag liefert beim Behandeln mit Salzsäure neben Quecksilberchlorür auch Alembrothsaltz ( $2\text{HgCl} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{HO}$ ), welches beim Verdampfen herauskrystallisirt. — Nach Schischkoff's Ansicht ist die Knallsäure eine den Amiden verwandte Verbindung, in welcher die Metalle den Wasserstoff im Ammoniak vertreten.

Fulminur-  
säure oder  
Isocyanur-  
säure.

Liebig (1) hat, veranlaßt durch Henneberg's (2) Mellonver-  
 Untersuchung der aus Mellonkalium durch Einwirkung von  
 Alkalien entstehenden Producte, deren Zusammensetzung,  
 wie die der Cyamelursäure, sich aus der Zusammensetzung  
 des Mellonkaliums nicht entwickeln läßt, die Untersuchung  
 der Mellonverbindungen von Neuem aufgenommen. Da  
 das Mellonkalium, wenn die frühere Formel,  $\text{C}_6\text{N}_4\text{K}$ , die  
 richtige war, bei vollständiger Zersetzung mit einer Säure  
 entweder in Kohlensäure und Ammoniak, oder in Cyanur-  
 säure, Ammoniak, Ameisensäure und Kali zerfallen mußte,  
 so war das Studium der Zersetzungsproducte des Mellon-  
 kaliums durch verdünnte Mineralsäuren der geeignetste  
 Ausgangspunct für diese Untersuchung. — Wenn man in  
 kochende verdünnte Salzsäure eine gleichfalls heiße und

(1) Ann. Ch. Pharm. XCV, 257; Ann. ch. phys. [3] XLV, 358; im  
 Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 454; Anzeige der Resultate Compt. rend. XL,  
 1077; Instit. 1855, 166; Pharm. Centr. 1855, 399; Chem. Gaz. 1855,  
 228; Chem. Soc. Qu. J. VIII, 259. — (2) Jahresber. f. 1850, 368.



Mellonver-  
bindungen.

verdünnte Lösung von Mellonkalium gießt, so mischen sich beide Flüssigkeiten ohne Trübung; neutralisirt man eine Probe der Mischung mit Ammoniak, so entsteht ein weißer Niederschlag; wird das Gemisch aber eine Stunde im Sieden erhalten, so bleibt es nach Zusatz von Ammoniak klar, und es liefert dann, nach dem Abdampfen und Abkühlen, eine Krystallisation von reiner Cyanursäure, später von Salmiak und Chlorkalium. Ein anderes festes oder flüchtiges Product entsteht hierbei nicht, namentlich keine Ameisensäure. Bei Zersetzung des Mellonkaliums in kochender Kalilauge entwickelt sich Ammoniak und man erhält bei einer gewissen Concentration Krystalle von Cyamelursäure; die alkalische Flüssigkeit giebt bei diesem Zeitpunkt, mit Salmiak vermischt, einen starken weißen Niederschlag von Ammelid. Nach längerem Sieden erzeugt Salmiak keine Fällung mehr, wohl aber entsteht, wenn nach dem Salmiakzusatz mit Essigsäure neutralisirt wird, ein weißer Niederschlag von Melanurensäure. Bei fortgesetztem Kochen verschwindet auch diese, unter fortdauernder Ammoniakentwicklung, und man erhält nach dem Sättigen mit Essigsäure eine Krystallisation von saurem cyamelurs. Kali, aus dessen Auflösung in verdünnter Salzsäure sich Krystalle von wasserfreiem Cyanursäurehydrat absetzen. Die mit verdünnter Schwefelsäure übersättigte Flüssigkeit liefert bei der Destillation ebenfalls keine Ameisensäure. Hieraus geht hervor, daß die frühere Formel des Mellonkaliums unrichtig ist, und die Analyse ergab auch, daß diese Verbindung auf 1 Aeq. Kalium 6 Aeq. Kohlenstoff und  $4\frac{1}{2}$  Aeq. Stickstoff, oder auf 3 Aeq. Kalium und 18 Aeq. Kohlenstoff 13 Aeq. Stickstoff enthält. Die Mellonwasserstoffsäure hat nach der Untersuchung ihrer Salze die Formel  $C_{18}N_{13}H_3$ ; in ihren Verbindungen ist aller oder nur ein Theil des Wasserstoffs durch Metalle vertreten.

Die Mellonwasserstoffsäure läßt sich leicht in Auflösung erhalten. Durch Fällung einer warmen Auflösung von Sublimat mit Mellonkalium erhält man einen feinkörnigen,

blendend weissen Niederschlag von Mellonquecksilber, welcher sich nach dem Auswaschen schon in der Kälte in verdünnter Blausäure löst. Durch Schwefelwasserstoff läßt sich alles Quecksilber ausfällen und bei gelindem Verdampfen erhält man eine blausäurefreie wässerige Lösung der Mellonwasserstoffsäure, welche stark sauer schmeckt und reagirt, mit Alkohol sich ohne Trübung mischt, kohlen. Salze unter Aufbrausen zersetzt und mit Kali neutralisirt wieder unverändertes Mellonkalium liefert. Beim Verdampfen der Lösung wird die Mellonwasserstoffsäure, jedoch nur theilweise, zersetzt, indem ein weisser, nur zum Theil wieder in Wasser löslicher Rückstand bleibt. Eine heisse Auflösung von Melloncalcium liefert, mit Oxalsäure versetzt, so lange noch eine Fällung entsteht, und Verdampfen des Filtrats, ein krystallisirbares saures Kalksalz der Mellonwasserstoffsäure; auch durch einen Ueberschuss von Oxalsäure wird der Kalk nicht ganz ausgefällt.

Mellonver-  
bindungen.

Für die Darstellung des Mellonkaliums giebt Liebig folgende Vorschriften. Man erhitzt 7 Th. Schwefelcyanalkalium in einer hohen und weiten Porcellanschale zum Schmelzen, bis es ruhig fließt, und gießt sodann 3 Th. frisch geschmolzenes Antimonchlorür in kleinen Portionen hinzu. Unter lebhaftem Aufblähen entwickelt sich Schwefelkohlenstoffdampf, der in der Regel in Flammen ausbricht, die man durch Bedecken mit einer flachen Schale erstickt. Die erhaltene rothbraune blasige Masse wird zerrieben in einem eisernen Tiegel unter Umrühren so lange erhitzt, bis ein Theil des gebildeten Schwefelantimons in der breiartig erweichten Masse geschmolzen ist und am Boden sich gesammelt hat. Man löst sodann in kochendem Wasser, kocht das Filtrat mit etwas Bleioxydhydrat, so lange dieses noch schwarz wird, zur Entfernung von etwas Schwefelkalium und Schwefelantimon, filtrirt zum zweitenmal und läßt erkalten. Die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten in der Regel zu einem krystallinischen Brei von schneeweißem Mellonkalium. Man läßt dasselbe auf einem Filter abtropfen,

Mellonver-  
bindungen.

trocknet es, unausgewaschen, zwischen Ziegelsteinen, löst es zum zweitenmal in heißem Wasser und verfährt wie vorher. Bei der dritten Krystallisation setzt man der heißen filtrirten Flüssigkeit etwas Weingeist zu, bis eine schwache, wieder verschwindende Trübung entsteht. Den sich absetzenden Krystallbrei wäscht man nach dem Ablaufen der Mutterlauge mit Weingeist, bis das Filtrat Eisenchlorid nicht mehr röthet. Statt des Antimonchlorürs läßt sich mit gleichem Erfolg Wismuthchlorür anwenden. Man stellt letzteres am besten dar durch Erhitzen von käuflichem Wismuth in einem Strom von Chlorgas, in einem wagerecht in einem Verbrennungssofen liegenden, an dem einen Ende einen halben Zoll aufwärts, dann wieder abwärts gebogenen Glasrohr von schwer schmelzbarem Glase. Das überdestillirte Chlorür wird durch nochmalige Rectification gereinigt. Vor seiner Anwendung wird es nochmals geschmolzen, nach dem Erstarren noch heiß zerrieben und 1 Theil des Pulvers in 2 Theile geschmolzenes Schwefelcyankalium eingetragen. — Zur Darstellung des Mellonkaliums aus Melam schmilzt man 8 Th. Schwefelcyankalium und trägt nach und nach 4 Th. vorher schwach geglühtes Melam ein, indem man zu hohe Hitze vermeidet. Wenn die in der schmelzenden Masse emporsteigenden Gasblasen nicht mit blauer, sondern mit rother Flamme brennen, was eine Cyanentwicklung anzeigt, so muß man die Temperatur mäßigen. Das Melam bereitet man sich durch Erhitzen eines Gemenges von gleichen Theilen von Salmiak und Schwefelcyankalium in einer Porcellanschale unter beständigem Umrühren, bis keine Dämpfe von Schwefelkohlenstoff-Schwefelammonium mehr entweichen und der Salmiak anfängt zu sublimiren. Die Masse wird mit kaltem Wasser ausgelaugt, der Rückstand getrocknet und vor seiner Anwendung gelinde geglüht. — Bei der Darstellung des Mellonkaliums durch Schmelzen von Schwefel mit Blutlaugensalz ist der Zusatz von kohlen. Kali am Ende der Schmelzung positiv schädlich; der kleinste Ueberschufs bedingt die Zerstörung des gebildeten Mellonkaliums.

Das reine Mellonkalium stellt weiche, verfilzte, sehr Mellonver-  
bindungen. feine seideglänzende Nadeln dar, die kaum von schwefels. Chinin zu unterscheiden sind. 100 Th. Wasser lösen 2,67 Th. bei gewöhnlicher Temperatur; in heißem Wasser ist es weit löslicher; es ist unlöslich in Alkohol. Das Mellonkalium krystallisirt schwierig, selbst aus warm gesättigten Lösungen; sehr leicht hingegen, wenn etwas Weingeist zugesetzt wird. Die Löslichkeit in kaltem Wasser wird durch Gegenwart von fremden Salzen ausnehmend vermindert. Eine warme gesättigte Lösung, welche nach dem Erkalten tagelang steht, ohne zu krystallisiren, setzt bei Zusatz von einigen Tropfen einer Schwefelecyankaliumlösung augenblicklich Krystalle ab. Die Auflösung des Mellonkaliums in Wasser schmeckt eben so bitter wie schwefels. Chinin; es ist aber ohne Wirkung auf Menschen oder Thiere, selbst bei Dosen bis zu einer Drachme. 100 Th. des lufttrockenen Salzes verloren bei 200° im Mittel 18,06 pC. Wasser. Mit Zugrundelegung der für das getrocknete Mellonkalium durch zahlreiche und genaue Analysen gefundenen Formel  $C_{18}N_{13}K_3$  enthält das krystallisirte Mellonkalium demnach 10 Aeq. Wasser (18,09 pC.). Das wasserfreie Mellonkalium schmilzt erst in der Rothglühhitze, ohne eine Spur Ammoniak zu entwickeln, und zersetzt sich in höherer Temperatur in Cyangas, Stickgas und Cyankalium. — Die Mellonwasserstoffsäure bildet mit Kalium noch zwei weitere Salze. Das eine unlösliche ist der weiße, kreideähnliche Niederschlag, der beim Eingießen einer mäßig verdünnten Auflösung von Mellonkalium in warme verdünnte Salzsäure entsteht. Er löst sich nicht in kaltem und wenig in kochendem Wasser mit stark saurer Reaction, leicht in einer Auflösung von essigs. Kali. Setzt man Salzsäure zu der Mellonkaliumlösung, so ist der Niederschlag gallertartig durchscheinend und von wechselnder Zusammensetzung. Das Salz hat die Formel  $C_{18}N_{13}H_2K$ . — Das andere saure Salz ist löslich in kaltem Wasser; man erhält es durch Vermischen einer warm gesättigten Lösung des neutralen Salzes mit dem

Mellonver-  
bindungen.

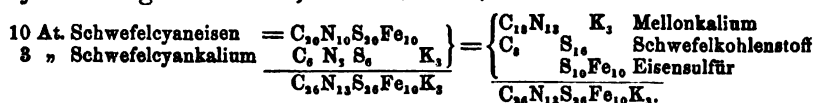
gleichen Volum concentrirter Essigsäure; es krystallisirt aus dieser Mischung in glänzenden schief-rhombischen Blättchen, welche in der Wärme verwittern; beim Kochen mit Wasser wird es zersetzt in neutrales Salz und in das vorstehend beschriebene unlösliche saure Salz. Die Formel des krystallisirten löslichen sauren Mellonkaliums ist  $C_{18}N_{13}HK_2 + 6HO$ . — Der durch Mischen einer siedenden Lösung von neutralem Mellonkalium mit salpeters. Silberoxyd entstehende weisse Niederschlag ist bei  $180^\circ$  getrocknet wasserfrei und hat nach den damit angestellten genauen Analysen die Formel  $C_{18}N_{13}Ag_3$ . Für sich geglüht hinterläßt das Mellonsilber, wie das Cyansilber, eine Verbindung von Silber mit Paracyan, welche durch Natronkalk, weil das Silber das Wasser nicht zersetzt, nur unvollständig ihren Stickstoffgehalt als Ammoniak ausgiebt. Zur genauen Stickstoffbestimmung muß deshalb das Mellonsilber nach der s. g. qualitativen Methode mit Kupferoxyd verbrannt werden. Mellonblei, Mellonquecksilber, wie Mellonsilber lieferten so ein Gasgemenge, welches auf 18 Vol. Kohlensäure 13,3 bis 13,6 Vol. Stickgas enthielt, und Mellonquecksilber gab übereinstimmend damit für sich erhitzt ein Gemenge von Cyan und Stickgas, worin auf 4 Vol. des letzteren 9 Vol. des ersteren enthalten waren.

Bei Vergleichung der Zusammensetzung der Mellonwasserstoffsäure mit den Körpern, aus welchen durch Zusammenschmelzen mit Schwefelcyankalium Mellonkalium erhalten werden kann, ergeben sich nach Liebig folgende Beziehungen :

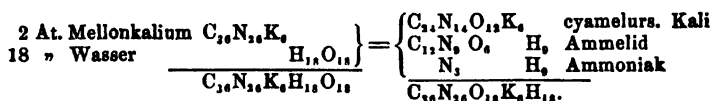
		enthält die Elemente von
das Melam . . .	$C_{12}N_{11}H_4$	8 $NH_3$ + $C_{12}N_8$
„ Melamin . . .	$C_{12}N_{11}H_{12}$	4 $NH_3$ + $C_{12}N_8$
„ Ammelid . . .	$C_{12}N_8H_8O_4$	6 $HO$ , $NH_3$ + $C_{12}N_8$
„ Ammelin . . .	$C_6N_8H_8O_4$	2 $HO$ , $NH_3$ + $C_6N_8$
„ Chloreycanamid .	$C_6N_8H_8Cl$	$HCl$ , $NH_3$ + $C_6N_8$
die Melanurensäure .	$C_6N_8H_8O_4$	4 $HO$ + $C_6N_8$
das Hydrothiomellon .	$C_6N_8H_8S_4$	4 $HS$ + $C_6N_8$

Mit der Mellonwasserstoffsäure  $C_{18}N_{13}H_3$  verglichen, welche die Elemente von Ammoniak und Tricyanamid,  $NH_3$  +  $C_{18}N_{13}$ ,

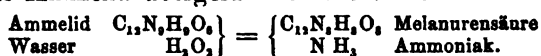
oder  $\text{NH}_3 + 3 \text{Cy}_3\text{N}$  enthält, erklärt sich die Bildung der Mellonverbindungen auf den beschriebenen Wegen in genügender Weise. Schwieriger erklärt sich die Entstehung des Mellonkaliums beim Schmelzen von Blutlaugensalz mit Schwefel. Es muß in diesem Fall angenommen werden, daß das Radical Mellon durch Zersetzung des Schwefelcyaneisens gebildet wird, nach dem Schema :



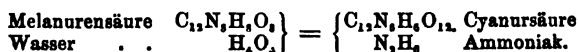
Liebig hat ferner gefunden, daß das nach Henneberg's Verfahren dargestellte cyamelursaure Kali,  $\text{C}_{12}\text{N}_7\text{O}_6\text{K}_3$ , keinen Wasserstoff enthält und daß die Formel des Säurehydrats  $\text{C}_{12}\text{N}_7\text{O}_6\text{H}_3$  ist. Danach erklärt sich die Zersetzung des Mellonkaliums durch ätzendes Alkali nach dem Schema :



Durch Austreten von Ammoniak und Eintreten von Wasser wird das Ammelid übergeführt in Melanurensäure :



Die Melanurensäure zerfällt zuletzt in Ammoniak und Cyanursäure :



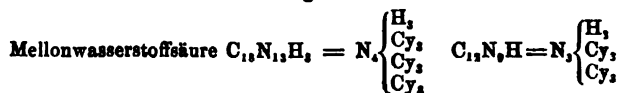
Die Melanurensäure ist das von Liebig und Wöhler entdeckte Zersetzungsproduct des Harnstoffs durch Wärme, von welchem Gerhardt annahm, es sei mit Ammelid identisch und letzteres habe die Formel des ersteren. Liebig hält ihre Verschiedenheit aufrecht und erwähnt noch von der Melanurensäure, daß sie in Ammoniak und in schwacher Kalilauge löslich sei. Die letztere Lösung gebe mit Silbersalzen eine 57,38 bis 56,56 pC. Silber enthaltende, nach der Formel  $\text{C}_{12}\text{N}_7\text{H}_3\text{O}_6 + 3 \text{AgO}$  zusam-

Mellonver-  
bindungen.

mengesetzte Verbindung, welche aus der Melanurensäure  $C_{12}N_8H_8O_8$  in der Art entstehe, daß 1 Aeq. Ammoniumoxyd,  $NH_4O$ , und 1 Aeq. Wasser durch 3 Aeq. Silberoxyd ersetzt werden.

Gerhardt (1) bemerkt, daß durch die vorstehenden, von Liebig erhaltenen Resultate die von Liebig einerseits, von Laurent und ihm anderseits ausgesprochenen verschiedenen Ansichten über die Zusammensetzung der Mellonverbindungen ausgeglichen würden. Die ältere Formel der Mellonwasserstoffsäure ( $C_6N_4H$ ) konnte nicht, wie die des Mellons, Melams, Ammelins u. s. w., aus den Elementen der Kohlensäure und des Ammoniaks minus Wasser construirt werden, weshalb die Formel  $C_{12}N_8H_8$  von ihnen vorgezogen worden sei. Die neue Liebig'sche Formel sei ähnlich der von ihnen früher gewählten :

Neue Liebig'sche Formel : Aeltere Formel :

Säuren  
und dahin  
Gehöri-  
ges.  
Oxalsäure.

Nach Versuchen von Hallwachs, welche Wöhler (2) mittheilt, ist, im Widerspruch mit einer Angabe Döbereiner's (3), trockenes Chlorgas auf verwitterte oder sublimirte Oxalsäure ohne alle Einwirkung, und nur so viel wird davon absorbirt, als der Porosität der verwitterten Säure entspricht. Wird dann Wasser zugesetzt, bevor das absorbirte Chlorgas entwichen ist, so entsteht, indem das Chlor bei Gegenwart von Wasser mit Oxalsäure Salzsäure und Kohlensäure bildet, eine schwache Gasentwicklung.

Nach Marignac (4) enthält das gewöhnliche krystallisirte *zweifach-oxals*. Kali kein Krystallisationswasser, son-

(1) Compt. rend. XL, 1205; Instit. 1855, 195. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCV, 120; Pharm. Centr. 1855, 576. — (3) L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., IV, 823. — (4) In der S. 16 angef. Schrift, 77.

dern ist  $\text{KO}, \text{HO}, 2\text{C}_2\text{O}_3$ ; früher (1) hatte man es als Oxalsäure.  
 $\text{KO}, \text{HO}, 2\text{C}_2\text{O}_3 + 2\text{HO}$  betrachtet, Rammelsberg (2) hatte dafür die Zusammensetzung  $2(\text{KO}, \text{HO}, 2\text{C}_2\text{O}_3) + \text{HO}$  gefunden. Der Letztere hatte diese Krystalle als rhombisch betrachtet; nach Marignac gehören sie dem monoklinometrischen System an, und dieser deutet die beobachteten Flächen als  $\infty P \cdot \infty P \infty \cdot (\infty P \infty) \cdot 0P \cdot (P \infty) \cdot (2P \infty) \cdot +P \cdot + (2P2) \cdot + \frac{1}{2}P \infty$ ; es ist  $\infty P : \infty P$  im klinodiagonalen Hauptschnitt  $= 152^\circ 36'$ ,  $(P \infty) : (P \infty)$  daselbst  $= 119^\circ 40'$ ,  $(2P \infty) : (2P \infty)$  daselbst  $= 81^\circ 24'$ ,  $0P : \infty P \infty = 133^\circ 29'$ ,  $0P : \infty P = 131^\circ 57'$ ,  $(\infty P \infty) : (P \infty) = 120^\circ 10'$ ,  $(\infty P \infty) : + (2P2) = 122^\circ 13'$ . (Rammelsberg hatte die hier als  $(P \infty)$  und als  $+ (2P2)$  gedeuteten Flächen als einer rhombischen Pyramide angehörig betrachtet.) Die Krystalle sind sehr leicht spaltbar parallel  $\infty P \infty$ , weniger parallel  $(\infty P \infty)$ . — Rammelsberg's Angaben bezüglich des rhombisch krystallisirenden Salzes  $\text{KO}, \text{HO}, 2\text{C}_2\text{O}_3 + \text{HO}$  (3) fand Marignac bestätigt.

Rammelsberg (4) hat seine krystallochemische Untersuchung der Oxalsäure und ihrer Verbindungen (5) fortgesetzt. — Für das *vierfach-oxals. Kali*  $\text{KO}, 4\text{C}_2\text{O}_3 + 7\text{HO}$  hat er, unter Annahme einer zweckmäßigeren Stellung der triklinometrischen Krystalle, eine vollständigere Berechnung für dieselben gegeben, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen müssen. — *Oxals. Antimonoxyd-Natron*, für dessen Zusammensetzung er die Formel  $(3[\text{NaO}, \text{C}_2\text{O}_3] + \text{Sb}_2\text{O}_3, 3\text{C}_2\text{O}_3) + (2[\text{NaO}, \text{C}_2\text{O}_3] + \text{Sb}_2\text{O}_3, 3\text{C}_2\text{O}_3) + 15\text{HO}$  giebt, krystallisirt nach dem Kochen von zweifach-oxals. Natron mit vielem Wasser und überschüssigem Antimonoxyd aus dem erkaltenden Filtrat in monoklinometrischen Krystallen mit den Flächen  $\infty P \cdot \infty P \infty \cdot 0P$ .

(1) L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., IV, 831. — (2) Jahresber. f. 1854, 388. — (3) Jahresber. f. 1854, 389. — (4) Pogg. Ann. XCV, 177; im Ausz. J. pr. Chem. LXV, 377. — (5) Ueber die früheren Untersuchungen vgl. Jahresber. f. 1854, 387.



**Oxalsäure.**  $+ P. + 4 P 2 . (2 P \infty)$ ; es ist das Verhältniß der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe  $= 1,5036 : 1 : 0,8947$ , der Winkel der schief geneigten Axen  $= 88^{\circ}44'$ , die Neigung  $\infty P : \infty P$  im klinodiagonalen Hauptschnitt  $= 67^{\circ}16'$ ,  $+ P : + P$  daselbst  $= 104^{\circ}22'$ ,  $0 P : \infty P = 90^{\circ}42'$ ,  $0 P : (2 P \infty) = 119^{\circ}12'$ . Die Krystalle werden durch Wasser unter Abscheidung von Antimonoxyd zersetzt. — Für das *oxals. Kupferoxyd-Kali* bestätigte bezüglich der Zusammensetzung Rammelsberg die durch F. C. Vogel (1) erhaltenen Resultate. Das nach dem Kochen von oxals. Kupferoxyd mit einer Auflösung von einfach-oxals. Kali bei dem Erkalten der Flüssigkeit in blauen triklinometrischen Krystallen (bezüglich deren Beschreibung wir auf die Abhandlung verweisen) sich ausscheidende Salz ist  $CuO, C_2O_3 + KO, C_2O_3 + 2 HO$ ; später scheiden sich leicht verwitternde Nadeln (dünne sechsseitige Prismen, an denen Winkel von  $108^{\circ}52'$  und  $72^{\circ}30'$  gefunden wurden) von der Zusammensetzung  $CuO, C_2O_3 + KO, C_2O_3 + 4 HO$  ab. Das *oxals. Kupferoxyd-Ammoniak* wird nach dem Kochen von oxals. Kupferoxyd mit einer Lösung von einfach-oxals. Ammoniak in triklinometrischen Krystallen,  $CuO, C_2O_3 + NH_4O, C_2O_3 + 2 HO$ , erhalten, die mit denen des entsprechenden Kalidoppelsalzes isomorph sind (beide Doppelsalze bilden auch gemischte Krystalle). In entsprechender Weise wurde *oxals. Kupferoxyd-Natron* in dunkelblauen nadelförmigen Krystallen,  $CuO, C_2O_3 + NaO, C_2O_3 + 2 HO$ , erhalten. — Für das (wie auch die zwei folgenden Verbindungen) schon von Hausmann u. Löwenthal (2) untersuchte *oxals. Zinnoxidul* war die Form der Krystalle (die wasserfrei be-

(1) Schweigger's Journal II, 435 und VII, 1. — (2) Jahresber. f. 1853, 408. Auch A. Vogel d. j. (N. Jahrb. Pharm. IV, 193) fand, wie früher Hausmann u. Löwenthal, in dem aus Zinnchlorürlösung durch Oxalsäure gefällten oxals. Zinnoxidul nach dem Trocknen bei  $100^{\circ}$  noch 2,1 bis 2,6 pC. Wasser, welches indessen auch er als hygroscopisch zurückgehaltenes betrachtet. Ueber die Zersetzung dieses Salzes bei dem Erhitzen vgl. S. 395.

funden wurden) nicht zu bestimmen; das Doppelsalz mit *Oxalsäure*.  $\text{Kali}$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_3 + \text{KO}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_3 + \text{HO}$ , krystallisirt triklinometrisch, und diese Form scheint auch den Krystallen des Doppelsalzes mit *oxals. Ammoniak*,  $\text{SnO}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_3 + \text{HO}$  zuzukommen, welche sich nach dem Lösen von frisch-gefälltem *oxals. Zinnoxidul* in wässrigem einfach-*oxals. Ammoniak* und Ueberschichten der Flüssigkeit mit Alkohol ausscheiden (neben dieser Verbindung, und ausschliesslich wenn kein Alkohol zugesetzt wurde, bildeten sich feine Nadeln von  $\text{SnO}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_3 + 3\text{HO}$ ). — Nach dem Kochen von *oxals. Cadmiumoxyd* mit wässrigem einfach-*oxals. Ammoniak* schied sich aus der erkaltenden Flüssigkeit *oxals. Cadmiumoxyd-Ammoniak*  $\text{CdO}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_3 + 4(\text{NH}_4\text{O}, \text{C}_2\text{O}_3) + 8\text{HO}$  in undentlich krystallinischen Massen ab. In entsprechender Weise wurde *oxals. Kobaltoxydul-Kali*  $\text{CoO}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_3 + \text{KO}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_3 + 6\text{HO}$  in rhombischen oder monoklinometrischen Prismen mit vierflächiger Zuspitzung erhalten, und in ähnlicher Weise dargestelltes *oxals. Nickeloxydul-Kali* ergab eine analoge Zusammensetzung.

A. Vogel d. j. (1) fand, im Widerspruch mit den von Marchand (2) erhaltenen Resultaten, dafs das aus Chlorcadmiumlösung durch *oxals. Ammoniak* gefällte *oxals. Cadmiumoxyd* nach dem Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung  $\text{CdO}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_3 + 3\text{HO}$  hat, und bei  $100^\circ$  in einem Strome trockener Luft vollkommen wasserfrei wird.

Das aus der Lösung von schwefels. Eisenoxydul durch Oxalsäure gefällte *oxals. Eisenoxydul* fand A. Vogel d. j. (3) nach dem Trocknen bei  $100^\circ = \text{FeO}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_3 + 2\text{HO}$ . Wasserfrei war das Salz nicht zu erhalten; bei  $194^\circ$  begann, während noch Wasserdämpfe entwichen, die Zersetzung unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Kohlensäure. Abgesehen von dem Umstand, dafs das bei der Zersetzung

(1) J. pharm. [8] XXVIII, 856. — (2) Pogg. Ann. XXXVIII, 146.  
— (3) Aus N. Repert. Pharm. IV, Heft 1 in N. Jahrb. Pharm. III, 274.

**Oxalsäure.** des Salzes frei werdende Eisenoxydul etwas noch vorhandenes Wasser zersetze und unter Entwicklung von Wasserstoff etwas Sauerstoff aufnehme, geht nach Vogel die Zersetzung durch Erhitzen bei abgehaltener Luft entsprechend dem Schema  $\text{FeO}, \text{C}_2\text{O}_3 + 2 \text{HO} = \text{FeO} + \text{CO}_2 + \text{CO} + 2 \text{HO}$  vor sich. Nach Liebig (1) wird das oxals. Eisenoxydul  $\text{FeO}, \text{C}_2\text{O}_3 + 2 \text{HO}$  bei 150 bis 160° zu  $2(\text{FeO}, \text{C}_2\text{O}_3) + 3 \text{HO}$ ; bei dem Erhitzen unter Luftabschlufs lieferte es im Mittel mehrerer Versuche 56 Vol. Kohlenoxydgas auf 68 Vol. Kohlensäuregas, nicht gleiche Volume beider Gase. Bezüglich des rückständigen Eisenoxyduls vgl. S. 401.

**Bernsteinsäure.**

E. J. Kohl (2) theilte seine Erfahrungen mit über die Darstellung der Bernsteinsäure aus dem durch Gährung des neutralen äpfels. Kalks (3) erhaltenen bernsteins. Kalk. Er empfiehlt, den aus dem Vogelbeerensaft in bekannter Weise dargestellten krystallinischen äpfels. Kalk mit Wasser auszuwaschen, bis dieses fast farblos abläuft, den äpfels. Kalk (nach dem Auspressen und annähernder Bestimmung, wieviel Wasser noch in ihm enthalten ist) mit dem 3fachen Gewicht Wasser anzurühren, auf je 1 Pfund äpfels. Kalk 1 Unze im höchsten Grad der Fäulnifs begriffenes Casein zuzusetzen (in diesem Zustand sei das Casein das geeignetste Gährungsmittel, und der Bierhefe vorzuziehen), und die bald eintretende Gährung bei einer zwischen 15 und 30° schwankenden Temperatur und unter täglichem Umrühren sich vollenden zu lassen (nicht sowohl die Entwicklung von Kohlensäure, als das Auftreten eines penetrant widerlichen Geruchs nach faulem Käse sei ein Zeichen der normal verlaufenden Bernsteinsäuregährung), nach beendeter (8 bis 14 Tage oder länger dauernder) Gährung den in feinen Nadeln und in Rinden ausgeschiedenen bernsteins. Kalk zu

(1) In der S. 879 angef. Abhandl. — (2) Arch. Pharm. [3] LXXXIV, 257; N. Jahrb. Pharm. IV, 122; Chem. Centr. 1856, 65. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1849, 808 ff.; f. 1850, 876; f. 1851, 898.

sammeln, mit Wasser zu waschen, auszupressen, an einer Probe den Feuchtigkeitsgehalt zu bestimmen, und nach dem Anrühren mit Wasser zu einem dicken Brei mit Schwefelsäure (50 Th. auf 100 Th. trockenen bernsteins. Kalk) zu zersetzen, das Filtrat und Auswaschwasser zur Trockene zu bringen und den Rückstand (welcher etwas freie Schwefelsäure enthalten soll) in einer weithalsigen, tief im Sandbad liegenden Retorte mit angelegter Vorlage zu sublimiren, die erhaltene Säure durch Erwärmen von anhängender schwefliger Säure und Feuchtigkeit zu befreien. Die Bildung von Milchsäure und secundären Producten der letztern, an der Stelle der Bernsteinsäure, bei der Gährung des äpfels. Kalks werde wesentlich durch Anwesenheit von Zucker in dem nicht gehörig ausgewaschenen letztern Salze bedingt. — Marquart (1) fand, daß man bei dem Arbeiten nach dem von Kohl beschriebenen Verfahren doch nicht so vortheilhafte Resultate erhält, als dieser hoffen liefs.

Rammelsberg (2) hat die Zusammensetzung einiger Natronsalze der Bernsteinsäure untersucht (wir theilen hier die Formeln mit, wie sie Rammelsberg, die Bernsteinsäure als einbasische Säure betrachtend, gegeben), deren Krystallform er auch beschrieben (3). Durch Neutralisation der Säure mit kohlens. Natron erhält man monoklinometrische Krystalle von der Zusammensetzung  $\text{NaO}, \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3 + 6 \text{HO}$ , welche auch Döpping und Fehling gefunden hatten. Bei dem Verdunsten einer mit der gleichen Menge Säure versetzten Lösung des vorhergehenden Salzes bilden sich zuerst triklinometrische Krystalle eines Salzes  $\text{NaO}, 2 \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3 + \text{HO}$ , welches bis  $200^\circ$  Nichts an Gewicht verliert; später bilden sich monoklinometrische Krystalle des Salzes  $\text{NaO}, 2 \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3 + 7 \text{HO}$ , welches bei  $100^\circ$  6 Aeq. Wasser verliert.

(1) Arch. Pharm. [2] LXXXV, 287; N. Jahrb. Pharm. V, 255. —

(2) In der S. 15 angef. Abhandl. — (3) Krystallographische Chemie, 342.

## Fettsäure.

Bezüglich der Einwirkung der Salpetersäure auf Fettsäure hatte Schlieper (1) angegeben, daß sich dabei als einziges Oxydationsproduct Pyroweinsäure bilde; Carlet (2) hatte hingegen hierbei die Bildung von Bernsteinsäure wahrgenommen. Arppe (3) fand bei neueren Untersuchungen über diesen Gegenstand Folgendes. Bei anhaltendem Kochen von 50 Grm. Fettsäure mit 5 Pfund Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. unter öfterem Zurückgießen des Ueberdestillirten und Ersetzen der verdampften Säure war die Oxydation erst nach 8 bis 10 Tagen vollendet. Die alsdann nach dem Abdestilliren des größeren Theils der Salpetersäure rückständige Flüssigkeit wurde zu weiterer Verjagung der Salpetersäure während einiger Tage unter Zusatz von Wasser in dem Wasserbad erhitzt; concentrirt ergab sie eine körnige krystallinische Ausscheidung, aus welcher durch fractionirtes Umkrystallisiren aus Wasser Bernsteinsäure als das zuletzt Ausrystallisirende erhalten werden konnte (nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ergab diese Portion den Schmelzpunkt 175 bis 180° und die Zusammensetzung  $C_3H_4O_3$ , der Bernsteinsäure entsprechend). Die vorhergehenden Anschüsse, wie auch die aus der Mutterlauge von der erwähnten körnig-krystallinischen Ausscheidung durch weiteres Concentriren erhaltenen Krystallisationen wurden nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in einem Sublimationsapparat während längerer Zeit auf etwa 170° erhitzt, wo eine als s. g. wasserfreie Bernsteinsäure (Bernsteinsäureanhydrid) betrachtete Substanz in gestreiften Nadeln und Blättchen sublimirte (die Zusammensetzung des Sublimats entsprach der Formel  $C_3H_4O_3$ ; der Schmelzpunkt (4) war 115 bis 120°). Die durch wiederholtes Erhitzen auf 170° und Umkrystallisiren aus heissem

(1) Jahresber. f. 1849, 846. — (2) Jahresber. f. 1853, 429 f. —

(3) Ann. Ch. Pharm. XCV, 242; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 370. —

(4) Den Schmelzpunkt des Bernsteinsäure - Anhydrids gab d'Arcet zu 145° an; nach Arppe liegt er bei 115 bis 120°.

Wasser von der Bernsteinsäure befreite rückständige Substanz ist nach Arppe eine eigenthümliche, als *Oxyprolsäure* bezeichnete Säure. Von einem braunen Zersetzungsproduct durch Behandeln mit Thierkohle und Krystallisiren aus Alkohol befreit bildet dieselbe bald farblose durchsichtige Blätter, bald kugelförmige Krystallaggregate; sie löst sich in der 42fachen Menge Wasser von 20°, reichlicher in heißem Wasser; sie schmeckt nur schwach sauer, röthet aber deutlich Lackmus und treibt die Kohlensäure aus den Salzen derselben aus; die neutralen Lösungen ihrer Salze geben mit Eisenchlorid einen gelbrothen Niederschlag. Die Zusammensetzung der krystallisirten Oxyprolsäure entsprach der Formel  $C_7H_6O_4$ ; das Aequivalentgewicht dieser Säure betrachtet Arppe als wahrscheinlich durch  $C_7H_6O_4$  ausgedrückt. Die Oxyprolsäure schmilzt bei 130°; etwas über 150° beginnt sie sich zu bräunen, und stärker erhitzt giebt sie ein krystallinisch erstarrendes Destillat (die Dämpfe riechen etwas ranzig und belästigen die Respirationsorgane nicht, so daß eine Beimischung von Bernsteinsäure bei dem Erhitzen bis zum Verdampfen leicht bemerkbar ist). Die von Schlieper als Pyroweinsäure betrachtete Substanz hält Arppe für ein Gemenge von Bernsteinsäure und Oxyprolsäure; er macht noch aufmerksam darauf, daß die von Laurent bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Oelsäure neben anderen Säuren erhaltene und als Lipinsäure bezeichnete Substanz wohl im Wesentlichen Bernsteinsäure sein könne.

Fettsäure.

Nach Untersuchungen Bertagnini's (1) geht Camphersäure innerlich genommen (während 2 Tagen wurden etwa 12 Grm. krystallisirte Säure ohne Nachtheil genossen) unverändert in den Harn über. Nach dem Einnehmen von wasserfreier Camphersäure (durch Destillation der Camphersäure und Umkrystallisiren des Products aus Alkohol dargestellt; das Präparat konnte ohne Nachtheil in Dosen von

Camphersäure.

(1) Cimento I, 863; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 248.

Campher-  
säure.

mehreren Grammen genommen werden) enthielt der stark sauer reagirende Harn gewöhnliche Camphersäure; die einzige Umwandlung der wasserfreien Camphersäure bestand also in der Aufnahme von Wasser.

Nach Boucsein (1) verhält sich das camphers. Bleioxyd — welches, durch Fällen von essigs. Bleioxyd mittelst Camphersäure als weißer Niederschlag erhalten, nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung  $2 \text{ PbO}, \text{ C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_6$  ergab — bei der trockenen Destillation ganz anders als der camphers. Kalk, welcher unter diesen Umständen zu kohlen. Kalk und Phoron  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$  wird (2). Es zerfällt dabei geradezu zu Bleioxyd und wasserfreier Camphersäure (Camphersäure-Anhydrid)  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_6$ ; neben der letzteren bildet sich nur eine sehr geringe Menge Phoron, und das rückständige Bleioxyd ist durch etwas ausgeschiedene Kohle grau oder schwarz gefärbt.

Schleimsäure.

Malaguti (3) hatte früher den neutralen Aethyl- und Methyläther der Schleimsäure durch Zusatz von Weingeist oder Holzgeist zu der Lösung der Schleimsäure in Schwefelsäure und Umkrystallisiren der sich nach einiger Zeit ausscheidenden Aetherart erhalten; später (4) hatte derselbe durch freiwillige Zersetzung einer unreinen Lösung des neutralen schleims. Aethyloxyds auch das saure schleims. Aethyloxyd (die Aetherschleimsäure) erhalten. Bei Versuchen, schleims. Amyloxyd nach Malaguti's Verfahren darzustellen, erhielt S. W. Johnson (5) nur selten und nur bei Anwendung kleiner Quantitäten eine krystallinische Aetherart, die sich aber leicht bildete, wenn die Mischung von Schleimsäure, englischer Schwefelsäure und Amylalkohol mit rauchender Salzsäure versetzt und während einiger Stunden bei gelinder Wärme digerirt wurde. Durch Ab-

(1) Arch. Pharm. [2] LXXXIII, 277. — (2) Jahresber. f. 1849, 312 f.  
— (3) Ann. ch. phys. [2] LXII, 86; Berzelius' Jahresber. XVII, 327.  
— (4) Compt. rend. XXII, 857; Berzelius' Jahresber. XXVII, 512. —  
(5) J. pr. Chem. LXIV, 157; im Ausz. Pharm. Contr. 1855, 228.

waschen der so entstehenden braunen halbfesten Masse mit Alkohol, bis dieser ungefärbt abließ, und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol wurde das saure schleims. Aethoxyd (die Amylätherschleimsäure)  $C_{22}H_{40}O_{16}$  =  $C_{10}H_{11}O$ , HO,  $C_{12}H_5O_{14}$  als eine voluminöse Masse undeutlicher Krystalle oder auch (bei langsamerem Abscheiden) in durchsichtigen Nadeln erhalten. Es fühlt sich im trockenen Zustande fettig an, röthet nasses Lackmuspapier deutlich, treibt aber die Kohlensäure aus ihren Salzen nicht aus; es löst sich in Wasser und in Alkohol reichlich in der Wärme, wenig in der Kälte. Es wird durch Baryt- und Silbersalze nicht gefällt, durch ätzende Alkalien unter Freiwerden von Amylalkohol sogleich zersetzt, und auch bei dem Kochen der wässerigen Lösung tritt der Geruch nach Amylalkohol auf.

Von sauren schleims. Salzen war bisher durch Hagen's Untersuchungen (1) das saure Kalisalz bekannt; S. W. Johnson (2) hat auch die sauren Salze von Natron und von Ammoniak dargestellt. Wird Aetzkali mit Schleimsäure gesättigt und noch eine der verbrauchten Menge Säure gleiche Quantität Schleimsäure zugesetzt, so erhält man das saure Kalisalz in feinen farblosen Nadeln  $KO$ , HO,  $C_{12}H_5O_{14} + 2 HO$  (lufttrocken oder bei 100° getrocknet), welche Zusammensetzung bereits Hagen gefunden hatte. Das saure Natronsalz, in derselben Weise dargestellt, krystallisirt in farblosen glänzenden Prismen  $NaO$ , HO,  $C_{12}H_5O_{14} + 7 HO$ ; es wird an der Luft unter Wasserverlust undurchsichtig. Das saure Ammoniaksalz, in gleicher Weise bereitet, krystallisirt in farblosen Nadeln oder dünnen Prismen, über Schwefelsäure getrocknet  $NH_4O$ , HO,  $C_{12}H_5O_{14} + 2 HO$  (das Krystallwasser entweicht bei 100°). Alle diese sauren Salze sind viel löslicher in Wasser als die neutralen. Aus einer bei höherer Temperatur ein-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 521. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 224; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 85.



**Schleimsäure.** gedampften Lösung von neutralem schleims. Ammoniak erhält man sauer reagirende Krystalle, und solche, welche auf 1 At. Schleimsäure weniger als 2 und mehr als 1 At. Ammoniak enthielten, erhielt Johnson auch bei der Darstellung des sauren Salzes in größerem Mafsstab; er glaubt, dafs das neutrale und das saure schleims. Ammoniak in veränderlichen Verhältnissen zusammenkrystallisiren können. Die Producte der trockenen Destillation des sauren schleims. Ammoniaks scheinen dieselben zu sein, wie sie Malaguti aus dem neutralen Salze erhielt: kohlens. Ammoniak, Bipyromucamid und Gase; ausserdem wurde in geringer Menge ein gelbes, in Wasser lösliches, anscheinend unter 100° siedendes, an der Luft sich rasch bräunendes Oel erhalten, welches nicht näher untersucht wurde.

**Weinsäure.** Die Krystalle des *neutralen weins. Kali's* — für welche es als unentschieden betrachtet werden konnte (1), ob sie wirklich monoklinometrisch oder hemiëdrisch - rhombisch seien — bestimmte Marignac (2), in Uebereinstimmung mit den meisten der bisherigen Untersuchungen, als monoklinometrisch, und er deutet die beobachteten Flächen als  $OP \cdot \infty P \infty$  (welchen, fast rechtwinkelig zu einander geneigten Flächen die Spaltungsrichtungen entsprechen) .  $+ P \infty$  .  $- P \infty$  und an dem einen Ende der Orthodiagonale  $+ P$  .  $+ \frac{1}{2} P$  .  $- \frac{1}{2} P$  .  $(\infty P \infty)$ , an dem anderen Ende nur  $- P$ ; es ist  $OP : \infty P \infty = 90^\circ 50'$ ,  $- P : - P$  am Ende der Orthodiagonale  $= 134^\circ 52'$ ,  $OP : - P = 103^\circ 54'$ ,  $OP : - P \infty = 128^\circ 15'$ ,  $OP : + P \infty = 127^\circ 13'$ ,  $OP : - \frac{1}{2} P = 125^\circ 46'$ ,  $OP : + P = 103^\circ 11'$ ,  $OP : + \frac{1}{2} P = 125^\circ 25'$ .

Zu anderen Resultaten bezüglich des Krystallisations-systems desselben Salzes kam Rammelsberg (3). Die Krystallform des *neutralen weins. Kali's*, für welches er die

(1) Vgl. Rammelsberg's krystallographische Chemie, 308. —

(2) In der S. 16 angef. Schrift, 83. — (3) Pogg. Ann. XCVI, 18; theilweise im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 48; Pharm. Centr. 1855, 687.

von Dumas und Piria angegebene Zusammensetzung Weinsäure.  
 $2\text{KO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + \text{HO}$  bestätigte, betrachtet er als rhombisch; die Krystalle zeigen nach der von ihm gewählten Stellung  $(1) \infty P$  (von den 4 Flächen des Prisma's sind 2 parallele gewöhnlich nur schwach ausgebildet oder gänzlich fehlend)  $\cdot \infty \check{P} \infty \cdot \infty \bar{P} \infty$ , am einen Ende  $\frac{P}{2}$ , am anderen vorherrschend  $0P$  und zwei Flächen  $\frac{P}{2}$ , welche mit den am ersteren Ende vorkommenden ein Sphenoid bilden würden; Verhältniß der Nebenaxen zur Hauptaxe  $= 0,77196 : 1 : 0,25056$ ;  $\infty P : \infty \bar{P} \infty = 142^\circ 20'$ ,  $\infty P : \infty \check{P} \infty = 127^\circ 40'$ ,  $\infty P : \frac{P}{2} = 112^\circ 18'$ ; die Krystalle sind spaltbar nach  $\infty \check{P} \infty$  und nach  $\infty \bar{P} \infty$ . — Für das *neutrale weins. Ammoniak* fand Rammelsberg gleichfalls Dumas' und Piria's Angabe bestätigt, daß die Krystalle wasserfrei,  $2\text{NH}_4\text{O}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$  sind. Die Krystalle sind, wie Neumann (2) und de la Provostaye (3) angaben, monoklinometrisch, und zeigen nach der von Rammelsberg gewählten Stellung  $0P \cdot \infty P \infty \cdot + P \infty$  (diese 3 Flächen sind vorherrschend ausgebildet)  $\cdot (P \infty) \cdot + P$ ; Verhältniß der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe  $= 1,1493 : 1 : 1,4291$ , Winkel der beiden geneigten Axen  $= 87^\circ 35'$ ;  $\infty P \infty : + P \infty = 140^\circ 15'$ ,  $0P : + P \infty = 127^\circ 20'$ ,  $(P \infty) : (P \infty)$  im basischen Hauptschnitt  $= 110^\circ 0'$ ; Spaltbarkeit parallel  $0P$ . — Die aus einer Lösung von saurem weins. Kali in Ammoniak anschließenden Krystalle sind isomorphe Mischungen des neutralen Kali- und Ammoniaksalzes, mit der Form und der Zusammensetzung des ersteren Salzes (so daß also in ihnen  $2\text{NH}_4\text{O}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + \text{HO}$  enthalten ist).

- (1) Die von Rammelsberg als Hauptaxe betrachtete Richtung ist nach Marignac's Deutung die Orthodiagonale, die Makrodiagonale nach R. ist nach M. die Hauptaxe, die Brachydiagonale nach R. ist nach M. die Klinodiagonale. — (2) Schweigger's Journal LXIV, 197. — (3) Ann. ch. phys. [8] III, 186.

Weinsäure.

Rammelsberg (1) hat ferner die Form einiger Doppelsalze der optisch-rechtsdrehenden (gewöhnlichen) und der linksdrehenden Weinsäure untersucht (2). An den rhombischen Krystallen des *weins. Natron-Kali's*  $\text{KO}, \text{NaO}, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_{10} + 8 \text{HO}$  beobachtete er  $\infty \text{P} \cdot \infty \check{\text{P}} 2 \cdot \infty \bar{\text{P}} 2 \cdot 0 \text{P} \cdot \check{\text{P}} \infty \cdot 2 \check{\text{P}} \infty \cdot \bar{\text{P}} \infty \cdot \text{P} \cdot 2 \bar{\text{P}} 2$ ; das Verhältniß der Nebenaxen zur Hauptaxe fand er  $= 0,83169 : 1 : 0,42963$ , die Neigung  $\infty \text{P} : \infty \text{P} = 79^\circ 30'$ ,  $\infty \check{\text{P}} 2 : \infty \check{\text{P}} 2 = 117^\circ 58'$ ,  $\infty \bar{\text{P}} 2 : \infty \bar{\text{P}} 2 = 45^\circ 10'$  (alle im makrodiagonalen Hauptschnitt),  $\check{\text{P}} \infty : \check{\text{P}} \infty = 46^\circ 30'$  im basischen Hauptschnitt,  $2 \check{\text{P}} \infty : 2 \check{\text{P}} \infty = 81^\circ 20'$  daselbst,  $\bar{\text{P}} \infty : \bar{\text{P}} \infty = 54^\circ 38'$  daselbst. Die Pyramide P tritt mit sphenoidischer Hemiedrie auf, und zwar zeigt sich, wenn der Krystall mit einer Fläche  $\infty \check{\text{P}} \infty$  gegen den Beobachter hin gerichtet ist, an dem Doppelsalz der rechtsdrehenden Weinsäure eine Fläche  $\frac{\text{P}}{2}$  oben rechts, an dem der linksdrehenden Weinsäure eine solche Fläche oben links vom Beobachter (3); die Pyramide  $2 \bar{\text{P}} 2$  tritt manchmal vollzählig, meistens indessen auch sphenoidisch hemiëdrisch auf, und zwar zeigen sich dann die Flächen  $\frac{2 \bar{\text{P}} 2}{2}$  an den entgegengesetzten Stellen wie  $\frac{\text{P}}{2}$ . — Die mit dem vorhergehenden Salz isomorphen Krystalle des *weins. Natron-Ammoniaks* zeigen dieselben Flächen; an ihnen ist das Verhältniß der Nebenaxen zur Hauptaxe  $= 0,82336 : 1 : 0,42002$ , die Neigung  $\infty \text{P} : \infty \text{P}$  im makrodiagonalen Hauptschnitt  $= 78^\circ 56'$ ,  $\infty \check{\text{P}} 2 : \infty \check{\text{P}} 2$

(1) Pogg. Ann. XCVI, 28; im Auss. J. pr. Chem. LXVII, 50. —

(2) Vgl. Pasteur's Resultate im Jahresber. f. 1849, 307 ff. — (3) Wir behalten hier die Stellung der Krystalle bei, wie sie in den früheren Berichten angenommen wurde. Rammelsberg läßt die rhombischen Krystalle nicht mit der Makrodiagonale, sondern mit der Brachydiagonale auf den Beobachter hin gerichtet sein; bei dieser Stellung zeigt das rechtsdrehend-weins. Natron-Kali eine Fläche  $+\frac{\text{P}}{2}$  oben links, das linksdrehend-weins. Natron-Kali eine Fläche  $\frac{\text{P}}{2}$  oben rechts (vom Beobachter).

daselbst =  $117^{\circ}28'$ ,  $\infty \bar{P} 2 : \infty \bar{P} 2$  daselbst =  $44^{\circ}44'$ , Weinsäure.  
 $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty$  im basischen Hauptschnitt =  $45^{\circ}34'$ ,  $2 \bar{P} \infty : 2 \bar{P} \infty$  daselbst =  $80^{\circ}4'$ ,  $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty$  daselbst =  $54^{\circ}4'$ .  
 Die Pyramide P tritt gleichfalls sphenoëdisch-hemiëdrisch auf, und zwar an den Krystallen des rechtsdrehend- und an denen des linksdrehend-weins. Doppelsalzes in derselben Weise, wie für die Natron-Kali-Doppelsalze angegeben wurde; die Pyramide  $2 \bar{P} 2$  tritt seltener vollflächig auf, meistens sphenoëdisch-hemiëdrisch, aber dann an denselben Stellen der Krystalle, wo auch  $\frac{P}{2}$  auftritt. — Rammelsberg hat auch die (triklinometrische) Krystallform der Traubensäure untersucht; seine Resultate stimmen mit den Messungen von de la Provostaye (1) nahe überein, welche auch Rammelsberg seinen Berechnungen zu Grunde legt.

Otto (2) fand, daß das aus 5 Th. zweifach-kohlens. Natron und 3 Th. Weinsäure bereitete Brausepulver am Zweckmäßigsten in Papier oder in einer Pappschachtel aufbewahrt wird, daß es hingegen in einem Glas mit eingeschliffenem Stöpsel aufbewahrt sich bald zersetzt, wenn es nicht, nach der Mischung, kurze Zeit in den Trockenschrank gebracht war; das Trocknen der einzelnen Ingredienzien wehrt nicht so sicher der Zersetzung.

Nach A. Casselmann (3) besitzt der weins. Kalk das Vermögen, auf Zusatz von Ammoniak und salpeters. Silberoxyd bei langsamem Erhitzen das Silber in Form eines die Glaswandung spiegelnd bekleidenden Ueberzugs zu reduciren; doch nur dann, wenn das salpeters. Silberoxyd der Flüssigkeit in festen Stückchen zugesetzt wird (bei Anwendung einer Lösung von salpeters. Silberoxyd scheidet sich das Silber als graues Pulver aus). Traubens. Kalk zeigt dasselbe Verhalten. Nach Casselmann löst sich 1 Th. neutraler weins. Kalk in 350 Th. kochenden

(1) Ann. ch. phys. [8] III, 133. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 378.  
 — (3) Arch. Pharm. [2] LXXXIII, 148; Pharm. Centr. 1855, 618.

*Weinsäure.* und in 1210 Th. kalten Wassers. Werther's (1) Angabe, daß bei dem Kochen von weins. Silberoxyd mit Ammoniak das Ammoniaksalz einer von der Weinsäure verschiedenen Säure entstehe, fand er nicht bestätigt.

Wie Wöhler (2) mittheilt, fand Harms, daß die Brechweinsteinlösung sich unzersetzt hält, wenn man sie mit einer Mischung von Wasser und Alkohol bereitet; Harms empfiehlt, das Salz in 50 Th. Wasser zu lösen und 10 Th. Alkohol zuzusetzen, wo dann 1 Drachme der Lösung 1 Gran Brechweinstein enthält.

Arppe (3) hat die Anilidverbindungen der Weinsäure untersucht. Das krystallisirbare (saure) Salz, welches die Weinsäure mit Anilin bildet, bräunt sich bei 130 bis 140° unter Entwicklung von Anilin- und Wasserdämpfen und Bildung eines krystallinischen Körpers; bei 150° tritt theilweise Schmelzung ein, und in der Masse läßt sich dann nicht mehr Anilin mittelst Chlorkalklösung nachweisen. Durch Kochen mit Wasser wird aus dem so erhaltenen Product *Tartanil* ausgezogen, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle gereinigt wird; die in Wasser unlösliche braune Masse löst sich in siedendem Alkohol und bei dem Erkalten scheiden sich feine Krystalle von *Tartanilid* aus. — Das *Tartanilid*,  $C_{22}H_{16}N_2O_8 = 2 C_{12}H_7N, C_8H_6O_4 - 4 HO$ , ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Aether, mäfsig löslich in kochendem Alkohol, krystallisirt in feinen, sich zu perlmutterglänzenden Massen verfilzenden farblosen Nadeln, kann ohne Zersetzung bis zu 250° erhitzt werden, schmilzt stärker erhitzt unter Zersetzung, läßt sich aber bei vorsichtigem Erhitzen etwas unter seinem Schmelzpunct zu glänzenden Blättern sublimiren. Bei dem Kochen in alkalischen Lö-

(1) J. pr. Chem. XXXII, 385; Berzelius' Jahresber. XXV, 439. —

(2) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 128. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 352; im Ausz. J. pr. Chem. LXV, 241; Pharm. Centr. 1855, 254; Ann. ch. phys. [8] XLIV, 243.

sungen wird es nicht verändert, durch heisse Salzsäure schwierig, durch Salpetersäure unter theilweiser Zersetzung, durch Schwefelsäure mit Leichtigkeit gelöst. — Das *Tartanil*,  $C_{20}H_9NO_8 = C_{12}H_7N, C_8H_5O_{12} - 4HO$ , löst sich nur schwierig in Aether, leicht in Wasser und in Alkohol, und scheidet sich bei dem Abkühlen der heissen Lösungen bald als weißes körniges Pulver, bald in perlmutterglänzenden Blättchen ab. Es kann bis etwas über  $200^\circ$  ohne Zersetzung erhitzt werden (das körnige Präparat wird bei dieser Temperatur krystallinisch, und ein Theil verdampft zu einem fein-wolligen Sublimat); bei  $230^\circ$  tritt Schmelzung und Zersetzung ein. Es ist geschmacklos, röthet aber das Lackmuspapier deutlich. — *Tartanilsäure*  $C_{20}H_{11}NO_{10}$  wird erhalten durch viertelstündiges Kochen des Tartanils mit Ammoniakflüssigkeit, Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks in gelinder Wärme, Zusatz von überschüssigem Barytwasser zu der Flüssigkeit, Auswaschen des entstehenden Niederschlags und Zerlegen desselben mittelst Schwefelsäure; aus dem Filtrat scheidet sich die Tartanilsäure in hellrothen warzigen Krystallmassen und glänzenden Blättern ab, und durch Behandeln mit Thierkohle wird sie in glänzenden farblosen Blättchen erhalten. Sie löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, weniger in Aether; sie schmilzt bei  $180^\circ$  und wird dabei unter Wasserverlust theilweise zersetzt. Ihr Ammoniaksalz giebt bei dem Verdunsten über Schwefelsäure eine stark efflorescirende, leicht lösliche Krystallmasse; seine Lösung wird weder durch Kalkwasser (auch nicht bei Zusatz von Ammoniak; aber bei Zusatz von Kali tritt Trübung und bei dem Kochen Bildung eines Niederschlages ein) noch durch Chlorcalcium oder Chlorbaryum (auch nicht bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak) gefällt, sie giebt mit Barytwasser einen reichlichen, mit Eisenchlorid einen gelben Niederschlag. Das Barytsalz,  $BaO, C_{20}H_{10}NO_9$ , ist in siedendem Wasser ziemlich löslich und krystallisirt in glänzenden Flittern; das Silbersalz,  $AgO, C_{20}H_{10}NO_9$ , ist ein weißes, etwas lös-

**Weinsäure.** liches Pulver. — Concentrirte Salpetersäure wirkt auf Tartanil und Tartanilid heftig ein; die Zersetzungsproducte unter welchen Pikrinsäure enthalten zu sein scheint, wurden nicht genauer untersucht. — Die Anilidverbindungen der Traubensäure scheinen mit denen der Weinsäure identisch zu sein.

**Pyroweinsäure.**

Rammelsberg (1) hat den Wassergehalt mehrerer pyroweins. Salze bestimmt, deren Krystallform er auch genau untersucht hat (2); wir theilen im Folgenden die Formeln mit, wie sie Rammelsberg, die Pyroweinsäure als einbasische Säure betrachtend, gegeben. Für die monoklinometrischen Krystalle des sauren Kalisalzes fand er, wie früher Arppe (3),  $\text{KO}, 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3 + \text{HO}$ ; für die monoklinometrischen Krystalle des sauren Ammoniaksalzes  $2 (\text{NH}_4\text{O}, 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3) + 3 \text{HO}$ ; für die rhombischen Krystalle des Magnesiasalzes  $\text{MgO}, \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3 + 6 \text{HO}$ .

**Aepfelsäure.**

Bertagnini (4) fand bei Versuchen, welche in Italien häufiger wachsenden Pflanzen Material zur Darstellung der Aepfelsäure liefern können, daß die unreifen Früchte von *Solanum Lycopersicon* keine Aepfelsäure sondern Citronensäure enthalten, daß sich aber aus den unreifen Früchten von *Cerasus Caproniana* leicht, in der von Liebig für die Darstellung des äpfels. Kalks aus Vogelbeerensaft angegebenen Weise, äpfels. Kalk gewinnen läßt. Bezüglich des sauren äpfels. Kalks fand Bertagnini, daß er bei 130 bis 140° die der Formel  $\text{CaO}, \text{HO}, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_8 + 6 \text{HO}$  entsprechende Menge Krystallwasser verliert, daß aber dabei zugleich ein Theil der Aepfelsäure zu Fumarsäure umgewandelt wird; er glaubt, daß das saure Kalksalz bei erhöhter Temperatur zu freier Aepfelsäure und neutralem Kalksalz werde, und die erstere die Umwandlung zu Fumarsäure erleide, während das hierbei frei werdende Wasser von dem letzteren zurückgehalten werde.

(1) In der S. 15 angef. Abhandl. — (2) Krystallographische Chemie, 325 ff. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 511. — (4) Cimento II, 306.

Arppe (1) hat die Anilidverbindungen der Aepfelsäure Aepfelsäure. untersucht. Durch Erhitzen eines Gemenges von 2 Aeq. Anilin ( $C_{12}H_7N$ ) und 3 Aeq. Aepfelsäure (das Aequivalent dieser Säure =  $C_4H_5O_6$  gesetzt) bis zum Schmelzen und mehrstündiges Erhalten der geschmolzenen Masse in gelindem Sieden erhielt er einen braunen, nach dem Erkalten erstarrenden Syrup, welcher in kochendem Wasser theilweise löslich war; das aus der wässerigen Lösung nach dem Concentriren als körnige Masse sich Ausscheidende war *Malanil*, der ungelöst bleibende Theil gab durch Lösen in siedendem Alkohol und Umkrystallisiren der bei dem Erkalten sich ausscheidenden krystallinischen Masse unter Anwendung von Thierkohle *Malanilid*. — Das *Malanilid*,  $C_{16}H_5NO_3$  oder  $C_{32}H_{10}N_2O_6$  ( $= 2C_{12}H_7N, C_8H_5O_{10} - 4HO$ ), bildet im reinen Zustande farblose Krystallfittern, schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei  $175^\circ$ , verflüchtigt sich stärker erhitzt größtentheils unzersetzt und brennt nach dem Anzünden mit leuchtender rufsiger Flamme; es löst sich in Schwefelsäure bei dem Erwärmen, in Salpetersäure mit gelblicher Farbe schon in der Kälte; in Salzsäure, Ammoniak und verdünnter Kalilösung ist es nicht löslicher als in Wasser, auch in Alkohol und in Aether ist es ziemlich schwer löslich. Bei dem Kochen mit concentrirter Kalilösung wird es, unter Ausscheidung einer schmierigen Masse, größtentheils zersetzt und gelöst; bei Zusatz von Wasser zu der Lösung scheidet sich ein weißes Pulver ab, das in Alkohol schwierig löslich ist und sich aus dieser Lösung krystallinisch abscheidet; nach Eigenschaften und Zusammensetzung hält Arppe diese Substanz für identisch mit dem Tartanilid (vgl. S. 476). — Das *Malanil*,  $C_{20}H_5NO_6$   $= C_{12}H_7N, C_8H_5O_{10} - 4HO$ , bildet, durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle gereinigt, feine Nadeln oder perlmutterglänzende Flittern oder

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 106; im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 129; Pharm. Centr. 1855, 913; Ann. ch. phys. [3] XLV, 498.



**Aspfelsäure.** rectanguläre Täfelchen; es löst sich in Wasser, in Alkohol und in Aether, schmilzt nahe bei  $170^{\circ}$  und giebt ein feines mehliges Sublimat. — Bei dem Kochen mit wässrigem Ammoniak wird das Malanil zu *Malanilsäure*, deren Ammoniaksalz krystallinisch und körnig ist. Die Lösung dieses Salzes giebt mit Barytwasser einen reichlichen Niederschlag des Barytsalzes, durch dessen Zersetzung mittelst Schwefelsäure die freie Säure erhalten werden kann (bei dem Abdampfen ihrer Lösung tritt Rückbildung von Malanil ein, wenn etwas freie Schwefelsäure zugegen ist). Dieselbe krystallisirt in schwach glänzenden weissen, aus kleinen Nadeln zusammengesetzten Krystallkörnern, schmeckt deutlich sauer, röthet Lackmus und treibt die Kohlensäure aus; sie schmilzt bei ungefähr  $145^{\circ}$ ; sie löst sich in Wasser, in Alkohol und in geringerer Menge auch in Aether. Die Lösung des Ammoniaksalzes wird durch Kalkwasser nicht gefällt; sie giebt mit essigs. Bleioxyd einen weissen, in Wasser löslichen, mit Eisenchlorid einen gelben Niederschlag. Das Barytsalz ist in Wasser ziemlich löslich und krystallisirt in weissen kugelförmigen Aggregaten; auch das Silbersalz  $\text{AgO}$ ,  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{NO}_7$ , welches als weisser Niederschlag erhalten wird, löst sich ziemlich in Wasser und krystallisirt in glänzenden Flittern. — In concentrirter Salpetersäure löst sich das Malanil ohne erhebliche Gas- und Wärmeentwicklung; aus der rothen Flüssigkeit fällt Wasser einen weissen, unendlich krystallisirenden Körper neben einer harzigen Substanz.

**Benzoësäure.**  
**Chlorbenzo-**  
**säure.**

Wie Gerhardt (1) nach Versuchen von Pisani theilt, wäre die von Saint-Èvre (2) durch Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Benzoësäure in überschüssigem Kali erhaltene, als *Chloroniceinsäure* bezeichnete und als  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{ClO}_4$  betrachtete Substanz Nichts Anderes als mit Benzoësäure verunreinigte Chlorbenzoësäure. Was Saint-

(1) Ann. ch. phys. [3] XLV, 101. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 528 ff.

Èvre als einfach-gechlortes Nicen beschrieb, hält Gerhard für einfach-gechlortes Benzol, und das s. g. Chloronin für Chloranilin oder eine damit isomere Base.

J. Löwe (1) erhielt durch wiederholtes längeres Auskochen von flüssigem Storax mit concentrirtem wässerigem kohlens. Natron und einer zur Umwandlung des letzteren in Aetznatron zureichenden Menge Aetzkalk, Ausfällen der Zimmtsäure aus den Auszügen mittelst Salzsäure und wiederholtes Reinigen derselben durch Lösen in kohlens. Natron und Wiederausfällen  $23\frac{1}{4}$  pC. vom Gewicht des Storax an Zimmtsäure.

Die Mandelsäure krystallisirt nach J. Heufser (2) in Tafeln des rhombischen Systems, mit den Flächen  $OP \cdot \infty P \cdot \bar{P} \infty \cdot 2 \bar{P} \infty \cdot \bar{P} \infty \cdot 2 \bar{P} \infty$  und dem Verhältniss der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1 : 1,136 : 1,304; es ist  $OP : \bar{P} \infty = 131^{\circ}4'$ ,  $OP : \bar{P} \infty = 127^{\circ}30'$ ; Spaltbarkeit scheint parallel  $OP$  vorhanden zu sein.

Nach Versuchen von Bertagnini (3) geht Anissäure innerlich genommen (in zwei Tagen wurden etwa 6 Grm. ohne wesentlichen Nachtheil genossen) unverändert in den Harn über.

A. W. Hofmann (4) hat eine als Insolinsäure bezeichnete Säure untersucht, welche bei dem Kochen von Cuminsäure mit einer Mischung von zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure entsteht. Wird das Kochen längere Zeit (12 Stunden) unterhalten, in der Art, daß das Verdampfende condensirt zurückfließt, so findet sich nach dem Erkalten die Insolinsäure als ein auf der grünen Flüssigkeit schwimmendes weißes Pulver; in der Flüssigkeit ist insolins. Chromoxyd als eine grüne halbgeschmolzene Masse suspendirt. Man filtrirt, wascht den Filtrerrückstand

(1) J. pr. Chem. LXVI, 187. — (2) Pogg. Ann. XCIV, 637. — (3) Cimento I, 363; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 248. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 197; Anzeige der Resultate Compt. rend. XLI, 718; Instit. 1855, 887; Pharm. Centr. 1855, 882; J. pr. Chem. LXVII, 279.

**Insolinsäure.** mit Wasser aus und kocht ihn dann mit Ammoniak; aus der von dem Chromoxyd abfiltrirten ammoniakalischen Lösung von Insolinsäure fällt man die letztere mit Salzsäure und reinigt sie durch wiederholtes Auskochen mit Wasser oder (zur Entfernung noch vorhandener Cuminsäure) durch Behandlung mit siedendem Alkohol. So dargestellt ist sie ein weißes, geruch- und geschmackloses, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver, sehr wenig löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkalien, die sie vollkommen sättigt; bei dem Kochen mit kohlens. Alkalien treibt sie die Kohlensäure derselben aus; sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure (die Lösung kann ohne Schwärzung bis zum Sieden erhitzt werden) und wird durch Wasser unverändert gefällt; sie kann ohne Veränderung mit concentrirter Salpetersäure anhaltend gekocht werden; sie schmilzt bei sehr hoher Temperatur und kommt fast bei demselben Wärme-grad zum Sieden, wobei sie theilweise unverändert sublimirt, theilweise unter Bildung von Benzoësäure und Benzol, Entwicklung von Kohlensäure und Hinterlassung von Kohle zersetzt wird. Sie ist eine zweibasische Säure; ihre Zusammensetzung (1) ist  $C_{18}H_8O_8$ ; ihre Bildung aus der Cuminsäure erfolgt entsprechend dem Schema:  $C_{20}H_{12}O_4 + 12 O = C_{18}H_8O_8 + 2 CO_2 + 4 HO$  (bei ihrer Darstellung läßt sich die Kohlensäureentwicklung nachweisen). Ihr Silbersalz,  $C_{18}H_8Ag_2O_8$ , bildet sich bei dem Vermischen des Ammoniaksalzes mit salpeters. Silberoxyd als weißer käsiger Niederschlag und muß bei möglichst abgehaltenem Licht lange ausgewaschen werden. Ein basisches Kupfersalz wird bei dem Mischen eines insolins. Salzes mit schwefels. Kupferoxyd als hellblauer Niederschlag,  $C_{18}H_8Cu_2O_8 + CuO, HO$ , abgeschieden. Ihr Barytsalz scheidet sich bei dem Mischen von insolins. Ammoniak und einem Barytsalz

(1) Sie ist isomer mit der einbasischen Benzoglycolsäure (vgl. Jahresber. f. 1851; 456; f. 1854, 470).

nur bei Anwendung concentrirter Lösungen als weißer <sup>Insolinsäure.</sup> krystallinischer Niederschlag, bei 120 bis 130° getrocknet  $C_{18}H_6Ba_2O_8$ , aus; das ähnliche Kalksalz ist bei 100° getrocknet  $C_{18}H_6Ca_2O_8 + 6HO$  und wird bei 120 bis 130° wasserfrei. Das neutrale Kalisalz scheidet sich bei Zusatz von Alkohol zu einer gesättigten Lösung von Insolinsäure in wässerigem Kali als krystallinisches, nach dem Trocknen seidenglänzendes Pulver,  $C_{18}H_6K_2O_8$ , ab; das saure Kalisalz krystallisirt nach dem Kochen des neutralen Salzes mit überschüssiger freier Säure aus der heiß filtrirten Flüssigkeit in Schüppchen,  $C_{18}H_6KO_8$ . Durch Sättigen einer Lösung des sauren Kalisalzes mit kohlens. Natron und Fällen mit Alkohol wurde ein Niederschlag erhalten, dessen Kali- und Säuregehalt der Formel  $C_{18}H_6KNaO_8$  entsprach. Die Aethylverbindungen der Insolinsäure lassen sich wegen der Unlöslichkeit der letzteren nur sehr schwierig darstellen; durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz in zugeschmolzenen Röhren und durch Behandlung der in Alkohol suspendirten Säure mit salzs. Gas wurden sie, doch in einer zur näheren Untersuchung ungenügenden Menge, erhalten; Hofmann überzeugte sich indeß, daß eine saure und eine neutrale Aethylverbindung existirt. Bei der Destillation eines Gemenges von Insolinsäure und Aetzbaryt geht Benzol über, und kohlens. Baryt und Kohle bleiben zurück; Toluol, dessen Bildung sich hätte erwarten lassen ( $C_{18}H_6O_8 = 4CO_2 + C_{14}H_6$ ), entsteht hierbei nicht. — Die Insolinsäure ist ein Glied der noch wenig bekannten Reihe zweibasischer Säuren  $C_nH_{n-10}O_8$ , welche zu den Säuren der Benzoësäurereihe  $C_nH_{n-8}O_4$  in derselben Beziehung stehen, wie die Oxalsäure und die ihr homologen zweibasischen Säuren  $C_nH_{n-2}O_8$  zu den Säuren  $C_nH_nO_n$ ; die Zusammensetzung eines anderen Gliedes der Reihe  $C_nH_{n-10}O_8$ , nämlich  $C_{16}H_6O_8$ , hat sowohl Laurent's Phtalsäure als Caillot's Terephtalsäure (1), unter welchen

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 728, und in diesem Jahresber. bei Terpentintöl.

beiden die letztere im Vergleich mit der Insolinsäure die größere Aehnlichkeit in den Eigenschaften zeigt.

Hofmann nahm von der Umwandlung der Cuminsäure in Insolinsäure Anlaß, die Einwirkung der Mischung von zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure auf einige verwandte Körper zu untersuchen. Nitrocuminsäure und Benzoësäure werden auch bei lange fortgesetztem Kochen mit dieser Mischung nicht verändert. Cymol giebt bei dem Kochen mit dieser Mischung Insolinsäure; unentschieden bleibt es, ob nicht zuerst Toluylsäure gebildet wird. Cumol giebt bei gleicher Behandlung Benzoësäure, und letztere Säure bildet sich auch bei längerem Kochen von reinem Toluol mit jener Mischung.

**Salicylsäure.**

Die Salicylsäure  $C_{14}H_6O_6$  krystallisirt nach Marignac (1) monoklinometrisch, in (durch vorherrschende Ausbildung in der Richtung der Hauptaxe) nadelförmigen Combinationen  $\infty P . \infty P \infty . 0 P . + P . + 2 P \infty . (P \infty)$ ; es ist  $\infty P : \infty P$  im klinodiagonalen Hauptschnitt  $= 88^\circ 20'$ ,  $+ P : + P$  daselbst  $= 136^\circ 43'$ ,  $(P \infty) : (P \infty)$  daselbst  $= 143^\circ 40'$ ,  $0 P . \infty P \infty = 130^\circ 57'$ ,  $0 P : \infty P = 117^\circ 10'$ ,  $0 P : + 2 P \infty = 140^\circ 24'$ . — Das salicyls. Ammoniak  $C_{14}H_6(NH_4)O_6 + HO$  krystallisirt nach Marignac (2) monoklinometrisch, in der Combination  $\infty P . (\infty P \infty) . 0 P . + P$ ; es ist  $\infty P : \infty P$  im klinodiagonalen Hauptschnitt  $= 117^\circ 24'$ ,  $+ P : + P$  in demselben  $= 119^\circ 50'$ ,  $0 P : \infty P = 121^\circ 0'$ ,  $0 P : + P = 124^\circ 12'$ . — Salicyls. Silberoxyd  $C_{14}H_6AgO_6$  krystallisirt nach Marignac (3) gleichfalls monoklinometrisch; die Krystalle zeigten nur die Flächen  $\infty P . 0 P$ ; es ist  $\infty P : \infty P$  im klinodiagonalen Hauptschnitt  $= 81^\circ 44'$ ,  $0 P : \infty P = 103^\circ 40'$ .

In dem vorhergehenden Jahresbericht, S. 420 ff., wurden Untersuchungen über die saure Natur der Aetherarten der Salicylsäure besprochen, und die Aufstellung der Ansicht,

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 84. — (2) Daselbst, 85. — (3) Daselbst, 86.

diese Aetherarten seien zu betrachten als Salicylsäure, in <sup>Salicylsäure.</sup> welcher nicht der basische Wasserstoff, sondern Wasserstoff innerhalb des sauerstoffhaltigen Säureradicals durch ein Alkoholradical vertreten sei, das s. g. salicyls. Methyl z. B. als  $C_{14}H_4(C_2H_5)O_4 \left\{ \begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix} \right\} O_2$ . Man beharrte mit anderen Wor-

ten dabei, die Salicylsäure als eine einbasische Säure zu betrachten, obgleich sie saure Aetherarten bildet. Piria (1) hat für dieses Verhalten, welches als ein ausnahmeweises zu betrachten wäre, die Erklärung darin gefunden, daß die Salicylsäure überhaupt nicht zu den einbasischen Säuren, sondern zu den zweibasischen zu rechnen ist; er hat mehrere Salze dargestellt, welche auf 1 At. Säure 2 At. Basis enthalten, und bezeichnet diese als neutrale salicyls. Salze, die bisher bekannten Salze der Salicylsäure hingegen, welche auf 1 At. Säure 1 At. Basis enthalten, als saure salicyls. Salze. — Neutraler salicyls. Baryt scheidet sich bei Zusatz einer concentrirten Lösung von Barythydrat zu einer kochenden concentrirten Lösung von saurem salicyls. Baryt sofort in kleinen weißen krystallinischen Blättchen aus. Nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser (er ist schwerlöslich) bei möglichstem Abschlufs der Kohlensäure der Luft bildet er concentrisch-gruppirt weisse Nadeln  $C_{14}H_4Ba_2O_6 + 4 HO$  (das Wasser entweicht bei 100°); er reagirt deutlich alkalisch, und aus seiner Lösung wird bei dem Einleiten von Kohlensäure kohlena. Baryt gefällt, während saurer salicyls. Baryt gebildet wird. — Das neutrale Kalksalz erhält man bei Zusatz einer Lösung von Kalk in Zuckerwasser (die Flüssigkeit muß Zucker in einem solchen Ueberschuß enthalten, daß sie für sich bei dem Erhitzen nicht getrübt wird) zu einer Lösung von saurem salicyls. Kalk in der Hitze; der bei etwa 100° ausgeschiedene fast unlösliche krystallinische

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 262; Pharm. Centr. 1855, 241; Ann. ch. phys. [8] XLIV, 51; ausführlich Cimento I, 5.

**Salicylsäure.** sandartige Niederschlag ist  $C_{14}H_4Ca_2O_6 + 2 HO$  (das Wasser entweicht selbst bei  $180^\circ$  nur langsam), reagirt alkalisch und wird durch Kohlensäure in entsprechender Weise wie das Barytsalz zersetzt. — Das neutrale Bleisalz scheidet sich bei allmählichem Zusatz einer Lösung von dreibasisch-essigs. Bleioxyd zu einer gesättigten kochenden Lösung von saurem salicyls. Bleioxyd als weißes krystallinisches Pulver  $C_{14}H_4Pb_2O_6$  wasserfrei aus. Dasselbe neutrale Salz bildet sich auch bei dem Kochen von Wasser und Salicylsäure mit überschüssigem kohlen. Bleioxyd (weshalb ein Ueberschufs des letzteren bei der Darstellung des sauren salicyls. Bleioxyds zu vermeiden ist), und in geringer Menge bei dem Kochen von Wasser mit saurem salicyls. Bleioxyd, welches dabei zu freier Salicylsäure und dem unlöslichen neutralen Salze wird. Durch vorsichtigen Zusatz von wässerigem Ammoniak zu einer siedenden Lösung von saurem salicyls. Bleioxyd und Kochen der Flüssigkeit, bis der darin gebildete Niederschlag zu einem krystallinischen Pulver geworden ist, erhält man ein basisches Salz  $C_{14}H_4Pb_2O_6 + 3 PbO$  in Form eines unlöslichen leichten weissen, aus mikroskopischen perlmutterglänzenden Blättchen bestehenden Pulvers. — Das (noch nicht untersucht gewesene) saure salicyls. Kupferoxyd krystallisirt nach der Zersetzung des sauren salicyls. Baryts mittelst schwefels. Kupferoxyds aus dem Filtrat in langen grünlichblauen Nadeln  $C_{14}H_4CuO_6 + 4 HO$  (schon weit unter  $100^\circ$  wird es wasserfrei); es ist leichtlöslich (mit grüner Färbung) in Wasser, auch in Alkohol und (unter theilweiser Zersetzung zu freier Säure und neutralem Salz) in Aether. Bei dem Erhitzen dieses Salzes mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge Wasser schmilzt es unter  $100^\circ$  und wird es dann bei längerem Sieden zu sich lösender freier Salicylsäure und ungelöst bleibendem neutralem Salz, einem leichten gelblich-grünen Pulver  $C_{14}H_4Cu_2O_6 + 2 HO$ . — Bei allmählichem Zusatz von krystallisirter Salicylsäure zu einer Lösung von weins. Kupferoxyd in überschüssigem und con-

centrirtem wässrigem Kali geht die Farbe der Flüssigkeit Salicylsäure. aus Blau in's Grünliche über und es scheidet sich ein hellgrüner krystallinischer Niederschlag ab, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus der möglichst kleinen Menge heißen (aber nicht siedenden) Wassers das Doppelsalz  $C_{14}H_4KCuO_6 + 4 HO$  in smaragdgrünen rhombischen Tafeln giebt (noch unter  $100^\circ$  entweicht alles Wasser). Das Doppelsalz ist leichtlöslich in Wasser (letztere Lösung giebt auf Zusatz von Kali blaue Färbung ohne Niederschlag), unlöslich in Alkohol und in Aether; bei längerem Kochen der wässerigen Lösung tritt Zersetzung unter Ausscheidung von Kupferoxyd und Bildung von saurem salicyls. Kali ein. — Aus der wässerigen Lösung des vorstehenden Doppelsalzes scheidet sich auf Zusatz von Chlorbaryum ein grüner krystallinischer Niederschlag  $C_{14}H_4BaCuO_6 + 4 HO$  aus.

Gerhardt<sup>(1)</sup> spricht bei Gelegenheit der ausführlicheren Mittheilung der von ihm und Drion ausgeführten, schon im vorhergehenden Jahresbericht, S. 420 ff. besprochenen Untersuchungen über Salicylverbindungen die Ansicht aus, es lasse sich die Salicylsäure sowohl als eine einbasische wie als eine zweibasische Säure betrachten, je nach den anderen Verbindungen, mit welchen man sie vergleiche. Die Betrachtung der Salicylsäure als einer zweibasischen Säure entspreche allerdings vielen ihrer Eigenthümlichkeiten, aber ihre Beziehungen zu dem Salicylwasserstoff, dem Salicylamid, der wasserfreien Salicylsäure und vielen anderen Salicylverbindungen finden einen einfacheren Ausdruck und mehr Analogien in der Annahme, sie sei eine einbasische Säure.

Tassinari<sup>(2)</sup> hat die neutralen (2 Aeq. Basis ent- Nitrosalicylsäure. haltenden) Salze der Nitrosalicylsäure untersucht; die 1 Aeq. Basis enthaltenden (bisher bekannten) Salze dieser Säure werden, dem bei Salicylsäure Angeführten entsprechend, als saure Salze bezeichnet. Bei Zusatz einer Lösung von

(1) Ann. ch. phys. [3] XLV, 104. — (2) Cimento II, 41.



Nitrosalicyl-  
säure.

Kalk in Zuckerwasser (vgl. S. 485) zu einer bei 100° gesättigten Lösung von saurem nitrosalicyls. Kalk scheidet sich das neutrale Kalksalz in citrongelben kleinen Warzen aus; es ist  $C_{14}H_3(NO_4)Ca_2O_6 + 4 HO$  (das Wasser entweicht bei 150° nur langsam; über 300° tritt plötzlich Zersetzung ein); in Wasser ist es etwas löslich (bei 15° und bei 100° anscheinend in gleichem Grade); in wässriger Lösung scheint es bei Einwirkung von Kohlensäure in der Kälte zu saurem Salz und kohlens. Kalk zersetzt zu werden, während bei dem Erhitzen unter Austreiben von Kohlensäure wieder neutrales Salz entsteht. Das neutrale Barytsalz bildet glänzende citrongelbe Krystallschuppen  $C_{14}H_3(NO_4)Ba_2O_6 + 4 HO$ , wird bei 180° unter dunklerer Färbung wasserfrei, ist in Wasser löslicher als das Kalksalz. Das neutrale Bleisalz, in ganz ähnlicher Weise wie das entsprechende salicyls. Salz (S. 486) dargestellt, bildet kleine goldgelbe Krystalle  $C_{14}H_3(NO_4)Pb_2O_6 + 2 HO$ ; bei 180° entweicht nur die Hälfte des Wassers.

Anilotin-  
säure.

In Beziehung auf Major's (1) Ansicht, die nach Piria bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Salicin unter gewissen Umständen entstehende Anilotinsäure sei identisch mit der Nitrosalicylsäure, erinnert Piria (2) an Untersuchungen, welche er bereits 1846 mittheilte (3), die aber der Mehrzahl der Chemiker nicht bekannt geworden zu sein scheinen. Hiernach hängt die Entstehung der Anilotinsäure weniger von der Concentration der angewendeten Salpetersäure, als von der Anwesenheit von Untersalpetersäure ab. Zu ihrer Darstellung wendet man besser eine schwache, aber mit Stickoxyd gesättigte und dann Untersalpetersäure enthaltende Säure an, als eine concentrirte;

(1) Jahresber. f. 1854, 628 f. — (2) Cimento II, 299; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 254; Instit. 1856, 228; im Ausz. J. pr. Chem. LXVIII, 41; Chem. Centr. 1856, 321; Ann. ch. phys. [3] XLVII, 114. — (3) Annali delle Università Toscane, I, sezione delle scienze cosmologiche, 184.

bei Anwendung der letzteren ist die entstehende Anilotinsäure immer mit etwas Nitrosalicylsäure verunreinigt, von welcher sie schwer zu befreien ist. Am Besten bringt man in ein verschließbares Glasgefäß 1 Th. gepulvertes Salicin und 6 bis 8 Th. Salpetersäure von 20° Baumé, verschließt das Gefäß und läßt es an einem kühlen Orte stehen; das bei Beginn der Einwirkung entstehende Stickoxyd kann alsdann nicht entweichen, und es bildet sich Untersalpetersäure, welche die Flüssigkeit grün färbt und die Entstehung von Anilotinsäure bedingt. (Unter ganz gleichen Umständen, aber bei offenem Gefäße, so daß das Stickoxyd entweicht, wird die Flüssigkeit gelb und bildet sich nur Helicin.) Die Anilotinsäure krystallisirt in nadelförmigen zugespitzten Prismen, schmeckt zusammenziehend und sehr bitter, ist geruchlos. Sie löst sich nur sehr wenig in kaltem Wasser, etwas mehr in warmem; in siedendem Wasser wird sie theilweise gelöst, theilweise unter Verlust des Krystallwassers zu einem krystallinischen Pulver; sie löst sich leicht in Aether und in Alkohol. Ihre farblose wässrige Lösung röthet Lackmus, wird durch Alkalien gelb gefärbt, durch Kupfer-, Silber-, Quecksilber-, Mangan-, Zink-, Magnesia-, Kalk- und Barytsalze nicht gefällt, auch nicht durch neutrale Bleisalze, giebt aber mit basisch-essigs. Bleioxyd einen gelben Niederschlag; Eisenoxydsalze geben damit intensiv rothe Färbung ohne Fällung. Concentrirte Schwefelsäure verändert in der Kälte die Anilotinsäure nicht, beim Erwärmen löst sich letztere ohne Zersetzung und scheidet sich bei dem Erkalten der Lösung frei von Krystallwasser in kleinen Krystallen aus. Die krystallisirte Säure ist  $C_{14}H_9NO_{10} + 3HO$ ; das Krystallwasser entweicht im luftleeren Raum oder bei 100°. Die entwässerte Säure schmilzt bei dem Erhitzen zu einer durchsichtigen, krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit; bei der Destillation verflüchtigt sie sich zum Theil, zum Theil zersetzt sie sich unter Hinterlassung eines kohligen, bei stärkerem Erhitzen unter schwachem Verpuffen sich entzündenden Rückstandes.

Anilotin-  
säure.

Die Anilotinsäure bildet Salze, welche meistens löslich und krystallisirbar sind; im neutralen Zustand sind dieselben weiß, bei einem Ueberschufs an Base gelblich; das Silbersalz ist unlöslich. Piria betrachtet die Anilotinsäure nur als isomer, nicht als identisch mit der Nitrosalicylsäure, da die letztere sich leicht in siedendem Wasser löst, frei von Krystallwasser krystallisirt (1), mit Kali und Ammoniak krystallisirbare gelbe Salze und mit Silberoxyd ein lösliches Salz bildet.

Salicyl-  
säure.

Bertagnini (2) hat Untersuchungen angestellt über die Umwandlung der Salicylsäure in dem thierischen Organismus. Als Salicylsäure in stündlich wiederholten Dosen von 0,025 Grm. eingenommen wurde, zeigte schon eine Stunde nach dem Einnehmen der ersten (und noch 48 Stunden nach dem der letzten) Dose der Harn violette Färbung bei Zusatz von Eisenoxysalzen; schädliche Wirkungen (Ohrensausen und Betäubung) wurden erst am zweiten Tag, als mit dem Einnehmen der Salicylsäure fortgefahren wurde, bemerkbar. Der bei und nach dem Einnehmen dieser Säure (in zwei Versuchen wurden im Ganzen in 2 Tagen 6 und 7 Grm. eingenommen) gelassene Harn war sauer reagirend und gab nach dem Concentriren, Trennen von den ausgeschiedenen Salzen und Versetzen mit Salzsäure bei dem Schütteln mit Aether an diesen eine krystallisirbare Substanz ab, die nach dem Verdunsten der Flüssigkeit aus siedendem Wasser unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt wurde. Die so erhaltene Substanz war ein Gemenge von dicken glänzenden Krystallnadeln (Salicylsäure) und feinen Nadeln, welche letzteren allein zurückblieben, als ein Strom trockener Luft über das auf 140 bis 150° erhitze Gemenge geleitet und die Salicylsäure verflüchtigt wurde. Das Rückständige, durch nochmaliges

(1) Die Krystalle der Nitrosalicylsäure,  $C_6H_5(NO_2)O_2 + 2HO$ , enthalten allerdings Krystallwasser, 8,9 pC. — (2) Cimento I, 363; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 248; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 322; Ann. ch. phys. [8] XLVII, 178.

Umkrystallisiren gereinigt, ergab die Zusammensetzung  $C_{18}H_9NO_8$ ; es entsteht in dem Organismus in derselben Weise aus der Salicylsäure, wie die Hippursäure aus Benzoesäure, nämlich durch Paarung mit Glycocoll unter Elimination von Wasser ( $C_{18}H_9NO_8 = C_{14}H_9O_6 + C_4H_5NO_2 - 2HO$ ), und wird hieran erinnernd von Bertagnini als *Salicylursäure* bezeichnet. Die Salicylursäure krystallisirt aus der heissen wässerigen Lösung in concentrisch gruppirten glänzenden Nadeln, löst sich leicht in siedendem, wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, ziemlich in Aether; die Lösungen geben mit Eisenoxysalzen violette, auf Zusatz concentrirter Säuren wieder verschwindende Färbung. Die Salicylursäure schmilzt bei etwa  $160^\circ$  ohne Gewichtsverlust, und erstarrt dann bei dem Erkalten undeutlich krystallinisch; gegen  $170^\circ$  beginnt sie sich unter Bräunung und Verflüchtigung von Salicylsäure zu zersetzen, bei stärkerem Erhitzen zeigt sich Aufschwellen, Ammoniakentwicklung und Bildung eines kohligen Rückstandes. Bei mehrstündigem Sieden der Salicylursäure mit concentrirter Salzsäure tritt Spaltung zu Salicylsäure und Glycocoll ein; bei mehrstündigem Kochen derselben mit Barytwasser bleibt sie aber im Wesentlichen unverändert. Bei dem Kochen von wässriger Salicylursäure mit Bleihyperoxyd entfärbt sich dieses und die Säure wird zersetzt; die erkaltende Flüssigkeit scheidet kleine glänzende Nadeln aus. Die Salicylursäure bildet krystallisirbare Salze. Sie zersetzt in der Wärme den kohlen. Baryt und den kohlen. Kalk und aus den Filtraten krystallisiren salicylurs. Baryt in harten durchsichtigen Prismen, die bei dem Erhitzen Wasser verlieren, dann schmelzen und sich unter Verkohlung, Entwicklung von Ammoniak und einer nach Phenol riechenden Flüssigkeit zersetzen, und salicylurs. Kalk in Nadeln. Es giebt noch ein anderes, durch Zusatz von Kalkmilch zu heisser wässriger Lösung von Salicylursäure zu erhaltendes unlösliches Kalksalz. Bertagnini vermuthet, dafs die Salicylursäure eine zweibasische Säure sei.

Salicylursäure.

Pipitzahoinsäure.

M. C. Weld (1) untersuchte eine von Rio de la Loza aus einer in Mexico vorkommenden, dort als Purgirmittel angewendeten und als Raiz del Pipitzahuac benannten Wurzel dargestellte Säure (2), welche der Letztere unrein schon durch trockene Destillation der Wurzel, besser durch Ausziehen mittelst Alkohol und Krystallisation erhalten und als Pipitzahoinsäure bezeichnet hatte. Die feinen nadelförmigen goldfarbigen Blättchen waren löslich in Weingeist, unvollständig löslich in wasserfreiem Alkohol, Aether und Wasser; von einer beigemengten braunen harzartigen Substanz liefs sich die Säure durch ihre Leichtlöslichkeit in wasserfreiem Alkohol und Aether befreien. Die reine Säure krystallisirt bei dem Verdunsten der alkoholischen Lösung in Büscheln blätteriger Krystalle, aus der Lösung in Aether in kleinen glänzenden schief-rhombischen Tafeln, deren Basis Winkel von etwa  $84^{\circ}$  und  $96^{\circ}$  zeigt und zu den Prismflächen unter etwa  $94^{\circ}$  geneigt ist; sie ist goldfarben, leichtlöslich in Alkohol und in Aether, fast unlöslich in Wasser; sie schmilzt bei etwa  $100^{\circ}$  zu einer rothen, bei dem Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, und sublimirt bei etwas erhöhter Temperatur zu goldgelben Blättchen; ihre Zusammensetzung entsprach der Formel  $C_{30}H_{20}O_6$ . Ihre Lösung nimmt bei Zusatz ätzender oder kohlsaurer Alkalien oder alkalischer Erden eine intensive Purpurfarbe an. Ihre alkalischen Salze sind leichtlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; bei dem Abdampfen der Lösungen derselben in wasserfreiem Alkohol scheiden sich purpurfarbene Flocken aus. Barytwasser fällt aus der alkoholischen Lösung der Säure das Barytsalz als eine dunkelpurpurfarbige körnige Masse, die in Alkohol und sehr wenig

(1) Ann. Ch. Pharm. XCV, 188; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 375; Pharm. Centr. 1855, 800. — (2) Nach Mittheilungen von Ramon de la Sagra (Compt. rend. XLII, 873 u. 1072) stammt diese Säure von einer Synantheree, der *Dumerilia Humboldtia* Lessing; die Säure selbst wird hier als *Riolosinsäure* bezeichnet.

in Wasser löslich ist; das Barytsalz (auch das Kalk-, Na- <sup>Pipitsahol-</sup> tron- und Bleioxydsalz) wird in alkoholischer Lösung durch säure.  
Einleiten von Kohlensäure zersetzt. Das (durch Behandlung der Lösung der Säure in wasserfreiem Alkohol mit reinem kohlen. Natron dargestellte) Natronsalz giebt bei Zusatz von basisch-essigs. Bleioxyd, essigs. Kupferoxyd oder salpeters. Silberoxyd das Blei-, Kupfer- oder Silbersalz. Das dunkel-grünlichbraune Kupfersalz ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether, nicht krystallinisch; über Schwefelsäure getrocknet ergab es die Zusammensetzung  $C_{30}H_{10}CuO_6$ ; ziemlich weit über  $100^\circ$  schmilzt es, und Kupferoxyd scheidet sich ab, während ein Theil der Säure zersetzt, ein anderer verflüchtigt wird. Der Metallgehalt des dunkel-purpurfarbigen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und in Aether löslichen Silbersalzes entsprach annähernd der Formel  $C_{30}H_{10}AgO_6$ , der des Bleisalzes, welches sich bei dem Stehen einer alkoholischen Lösung ausgeschieden hatte, der Formel  $C_{30}H_{18}Pb_2O_6$ .

Rochleder (1) empfiehlt zur Darstellung der Chrys- <sup>Chrysophan-</sup> sophansäure, welche er und Heldt (2) aus der *Parmelia* säure.  
*parietina*, Schlofsberger und Döpping (3) aus der Rhabarberwurzel erhalten hatten, folgendes Verfahren. *Parmelia parietina* oder gepulverte Rhabarberwurzel wird mit sehr schwachem, mit etwas Aetzkalklösung versetztem Weingeist ausgezogen, die Flüssigkeit durch Leinen geseiht, der Rückstand ausgepresst, in die filtrirte Flüssigkeit Kohlensäure geleitet, der entstehende Niederschlag abfiltrirt und in 50procentigem, mit etwas Kalihydrat versetztem Weingeist gelöst, die von dem ungelöst gebliebenen Antheil abfiltrirte Flüssigkeit durch etwas Essigsäure gefällt, der Niederschlag nochmals in siedendem Weingeist gelöst und

(1) Wien. Acad. Ber. XVII, 169; J. pr. Chem. LXVI, 246; Pharm. Centr. 1855, 763; Ann. ch. phys. [3] XLVI, 373. — (2) Ann. Ch. Pharm. XLVIII, 12; Berzelius' Jahresber. XXIV, 385. — (3) Ann. Ch. Pharm. L, 215; Berzelius' Jahresber. XXV, 678.

**Chrysophansäure.** die heiß filtrirte Lösung mit Wasser vermischt, wo sich rein gelbe Flocken von Chrysophansäure abscheiden, die durch Umkrystallisiren aus Weingeist ganz rein erhalten werden kann. Es gelinge auf diese Art, auch aus Rhabarber eine große Quantität Chrysophansäure darzustellen, und die übrigen Bestandtheile des Rhabarbers frei von Chrysophansäure zu erhalten.

**Mekonsäure.** How (1) hat, im Anschluß an seine früheren Untersuchungen der Mekonsäure und Komensäure (2), einige neuere Resultate bezüglich der Aether und der Amide dieser Säuren mitgetheilt. — Bezüglich der s. g. *Mekonamid-säure* und ihres Ammoniaksalzes beharrt How bei seinen früheren Ansichten (3) über die Zusammensetzung dieser Verbindungen. Bei dem Kochen der Diäthermekonsäure (4)  $\text{HO}, 2 \text{C}_4\text{H}_5\text{O}, \text{C}_{14}\text{HO}_{11}$  mit Ammoniak scheidet sich *Diamidomekonsäure*  $\text{HO}, \text{C}_{14}\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_9$  als grauweißes Pulver aus, welches stark sauer reagirt, die Kohlensäure aus ihren Salzen austreibt, in kaltem Wasser und verdünnten Säuren schwer löslich ist und durch caustische Alkalien leicht zersetzt wird; die Bildung dieser Säure erklärt sich nach der Gleichung:  $\text{HO}, 2 \text{C}_4\text{H}_5\text{O}, \text{C}_{14}\text{HO}_{11} + 2 \text{NH}_3 = 2 \text{C}_4\text{H}_5\text{O}, + \text{HO}, \text{C}_{14}\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_9$ , ihre Beziehungen zum zweibasisch-mekons. Ammoniak verdeutlicht die Gleichung:  $\text{HO}, 2 \text{NH}_4\text{O}, \text{C}_{14}\text{HO}_{11} - 4 \text{HO} = \text{HO}, \text{C}_{14}\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_9$ . Der neutrale Aether der Mekonsäure  $3 \text{C}_4\text{H}_5\text{O}, \text{C}_{14}\text{HO}_{11}$  scheint sich zu bilden, wenn man Mekonsäure und wasserfreien Alkohol mit einer größeren Menge Schwefelsäure destillirt; bei Destillation mit einer kleineren Menge entsteht Diäthermekonsäure.

**Komensäure.** Bei dem Erhitzen von fein gepulverter Komensäure mit Alkohol und Jodäthyl in einem verschlossenen Gefäße über  $100^\circ$  bilden sich eine körnige und eine in Nadeln krystallisirende Substanz, welche durch Umkrystallisiren ge-

(1) Aus Edinb. Phil. J., new series, I, 212 in Pharm. Centr. 1855, 369.  
 — (2) Jahresber. f. 1851, 424; f. 1852, 482. — (3) Jahresber. f. 1852, 487. — (4) Daselbst, 488.

schieden werden können. Die körnige Substanz ist eine <sup>Komensäure.</sup> nicht genauer untersuchte Säure, vielleicht Stenhouse's Parakomensäure; die in Nadeln krystallisirende Substanz ist *Aetherkomensäure* (1)  $\text{HO}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_8$ . Dieselben Producte, und nicht Amylätherkomensäure, entstanden bei 12 stündigem Erhitzen von Komensäure, Chloramyl und Alkohol auf  $150^\circ$  (2). — Wird die Lösung von *Komenaminsäure* (3)  $\text{HO}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{NO}_7$  in wasserfreiem Alkohol mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt, so bleibt nachher ein Oel als Rückstand, das bei  $100^\circ$  zu einer festen Masse austrocknet; bei dem Behandeln derselben mit Wasser bleibt Komenaminsäure ungelöst und noch mehr von derselben scheidet sich als krystallinisches Pulver aus der, viel Salzsäure enthaltenden Lösung ab; wird hingegen jene feste Masse in Alkohol gelöst, so erhält man eine Verbindung von Komenaminsäure-Aether mit Chlorwasserstoff,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{NO}_7$ ,  $2\text{HO} + \text{HCl}$ . (Eine entsprechende Jodwasserstoff-Verbindung scheint bei dem Erhitzen von Jodäthyl mit der Lösung von Komenaminsäure in wasserfreiem Alkohol in verschlossenen Röhren auf  $150^\circ$  gebildet zu werden.) Durch Behandlung dieser Chlorwasserstoff-Verbindung mit Silberoxyd oder (nicht überschüssigem) Ammoniak erhält man den Aether der Komenaminsäure, welcher in Nadeln von der Zusammensetzung  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{NO}_7$ ,  $+ 2\text{HO}$  krystallisirt (das Wasser entweicht bei  $100^\circ$ ), neutral reagirt, löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Wasser und in wasserfreiem Alkohol, leicht löslich in Mineralsäuren ist (mit Salpetersäure bildet er oxals. Ammoniak), bei dem Erhitzen zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt, und durch Ammopiak in der Kälte nicht verändert wird. Die neutrale Aether- oder Amidverbindung der Komensäure liefs sich eben so wenig erhalten, als bis jetzt ein neutrales Alkalisalz derselben darstellbar war.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 429. — (2) Mekonsäure gab bei Einwirkung von Jodäthyl dieselben Producte, wie Komensäure; dabei wurde Kohlensäure frei. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 430.



Gerbsäure.

W. Knop (1) hat seine Untersuchungen über die Gerbsäure (2) und Producte aus derselben fortgesetzt; diese Untersuchungen erscheinen noch nicht abgeschlossen, und wir verschieben noch die Berichterstattung über dieselben.

Catechu und  
Säuren des-  
selben.

Neubauer (3) hat Untersuchungen über das Catechu und seine Säuren ausgeführt. Es gelang nicht, die Catechugersäure im reineren Zustande darzustellen, weder nach Berzelius' Verfahren, den filtrirten wässerigen Auszug des Catechu's mit Schwefelsäure zu fällen, und durch Zerlegung des aus Schwefelsäure und der Gerbsäure bestehenden Niederschlags mittelst kohlen. Bleioxyds die letztere rein in Lösung zu bringen (in dem kalt bereiteten Auszug bewirkte Schwefelsäure nur eine geringe, nicht abzufiltrirende Fällung; der in dem heiß bereiteten Auszug durch Schwefelsäure hervorgebrachte Niederschlag besteht hauptsächlich aus Catechusäure, welche letztere auch in reiner Lösung durch Schwefelsäure gefällt wird), noch nach der gleichfalls von Berzelius angegebenen Methode, das Catechu mittelst Aether auszuziehen. Der letztere Auszug hinterließ nach dem Verdunsten des Aethers eine poröse Masse, aus deren Lösung in Wasser Catechusäure krystallisirte (daß sich letztere nicht erst aus der Catechugersäure durch Einwirkung der Luft bildete, ging daraus hervor, daß auch die bei der Verdunstung des ätherischen Auszugs im luftleeren Raum rückständige Masse Catechusäure enthielt, und daß die nach dem Ausrystallisiren der Catechusäure überstehende wässerige Flüssigkeit bei längerem Stehen an der Luft keine weitere Ausscheidung von Catechusäure ergab). Für die in den verschiedenen Catechusorten (Bombay - Catechu und Gambir-Catechu) — deren verschiedene Characterę Neubauer als wahrscheinlich nur durch die verschiedene Art

(1) Pharm. Centr. 1855, 657. 737. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 479; f. 1854, 430. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 337; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 26; J. pr. Chem. LXVII, 257; Chem. Gaz. 1856, 126.

der Bereitung bedingt betrachtet — enthaltene Catechusäure Catechu und Säuren des- selben. ergab sich dieselbe Zusammensetzung, die durch  $C_{17}H_{13}O_{10}$  für die lufttrockene Säure ausdrückbar ist (bei  $100^{\circ}$  entweichen 3 HO; bei länger andauerndem Erhitzen auf  $100^{\circ}$  wird aber die Catechusäure allmählig zersetzt); diese Zusammensetzung ergab sich stets, mochte nun die Catechusäure durch Ausziehen des Catechu's mit Aether und Krystallisiren des nach Verjagen des Aethers Rückständigen aus Wasser, oder durch Erschöpfen des Catechu's mit kaltem Wasser, Ausziehen des Rückstandes mit heißem Wasser und Reinigen der bei dem Erkalten des letzteren Auszuges sich ausscheidenden Catechusäure (bei Gambir-Catechu durch Umkrystallisiren; bei Bombay-Catechu durch Zusatz von essigs. Bleioxyd zu der siedenden Lösung der Catechusäure, so lange ein gefärbter Niederschlag entstand, Abscheidung des Bleies aus dem heißen Filtrat mittelst Schwefelwasserstoff, und Krystallisirenlassen) dargestellt sein. — Die Catechusäure steht nach Neubauer nicht in derselben Beziehung zu der Catechugerbsäure, wie die Gallussäure zur Gallusgerbsäure, sondern wahrscheinlich gerade in einem umgekehrten. Als die aus Bombay-Catechu mittelst Aether ausgezogene Masse wiederholt aus Wasser umkrystallisirt wurde, blieb bei der ersten Krystallisation eine röthlich-braune Mutterlauge, welche Leimlösung fällte und die Gerbsäure enthalten mußte; die bei den folgenden Krystallisationen erhaltenen Mutterlaugen waren gelblich, wurden aber bei dem Stehen an der Luft und namentlich bei dem Abdampfen röthlich gefärbt unter Steigerung ihres Vermögens, Leimlösung zu fällen, und bei weiterem Abdampfen der gesammten Flüssigkeit wurde diese tiefbraun, einem wässerigen Auszug von Bombay-Catechu ähnlich, und hinterließ zur Trockene verdunstet einen dem ursprünglichen Catechu ganz ähnlich sich verhaltenden Rückstand. Auch eine Lösung von ganz reiner Catechusäure, welche Leimlösung nicht fällt, gewinnt, wie schon Wacken-

Catechu und  
Skuren den-  
selben.

roder (1) beobachtete, durch mehrstündiges Kochen das Vermögen, Leimlösung stark zu fällen; doch gelingt es nicht leicht, die Catechusäure durch die Einwirkung von Luft und Wärme ihrer ganzen Masse nach dieser Umwandlung zu unterwerfen. — Bei längerem Kochen von möglichst reiner Catechugerbssäure (erhalten durch Ausziehen von Bombay-Catechu mit Aether, Schütteln der ätherischen Lösung mit Wasser, Eindunsten zur Trockene, Lösen des Rückstandes in Wasser, Trennen der auskrystallisirenden Catechusäure von der braunen Mutterlauge, Füllen der letzteren mit Schwefelsäure; der hier entstehende Niederschlag wurde mit verdünnter Schwefelsäure gekocht) mit verdünnter Schwefelsäure trübte sich die anfangs klare Lösung bald und ein brauner Körper schied sich aus; die davon getrennte Flüssigkeit enthielt keinen Zucker. Auch reine Catechusäure gab bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure eine Ausscheidung eines zimmtfarbigen Körpers (die Zusammensetzung des letzteren war für den lufttrockenen Zustand durch  $C_{17}H_{10}O_{10}$  ausdrückbar, die Menge des bei  $100^{\circ}$  entweichenden Wassers durch 3 HO), aber auch in der von diesem Körper getrennten Flüssigkeit war nach Beseitigung der Schwefelsäure mittelst kohlen. Baryts und der noch unzersetzten Catechusäure durch wiederholte Fällung mit essigs. Bleioxyd keine zuckerartige (Kupferoxydul aus alkalischer Kupferoxydlösung reducirende) Substanz nachzuweisen; Neubauer hebt hervor, daß für die letztere Prüfung die Flüssigkeit vollständig von unzersetzter Catechusäure befreit werden muß, da diese im reinsten Zustand aus Fehling'scher Kupferlösung bei dem Kochen, unter violettrother Färbung, nicht unbedeutende Mengen von Kupferoxydul reducirt.

Pyrocatechin  
oder Pyromog-  
rangerbssäure.

M. Buchner (2) hat die in dem rohen Holzessig ent-

(1) Ann. Ch. Pharm. XXXVII, 816. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 186; im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 164; Pharm. Centr. 1855, 924; Ann. ch. phys. [3] XLVI, 377; J. pharm. [8] XXIX, 77.

haltene, früher (1) für Pyrogallussäure gehaltene Substanz Pyrocatechin oder Pyromoringersäure. untersucht, welche als identisch mit dem Pyrocatechin (Brenzcatechin) oder der Pyromoringersäure (Oxyphen-säure) erkannt wurde (2). Zur Abscheidung dieser Substanz schüttelt man zur Syrupconsistenz eingedampften Holzeßig mit gesättigter Chlornatriumlösung, dann die vom Theer getrennte Flüssigkeit mit Aether, destillirt aus der von der Salzlösung getrennten ätherischen Flüssigkeit den Aether ab, und destillirt den (Pyrocatechin, Essigsäure und Theeröl enthaltenden) Rückstand in einem Strom von Kohlensäure, wo zuerst Essigsäure, dann Pyrocatechin mit Theeröl, dann ein braunes dickflüssiges Oel übergeht; das besonders aufgefangene mittlere Destillat erstarrt bei dem Erkalten zu einem röthlichgelben Krystallbrei, welcher durch Auspressen zwischen Fließpapier und Sublimiren in einem Kohlensäurestrom weiß erhalten wird. Besser behandelt man den nicht abgedampften Holzeßig mit Aether, schüttelt den nach dem Abdestilliren des Aethers aus der ätherischen Flüssigkeit bleibenden Rückstand mit gesättigter Chlornatriumlösung, die von dem Oel getrennte Salzlösung wiederum mit Aether, destillirt aus der ätherischen Lösung den Aether ab, und gewinnt durch Destillation des Rückstandes eine Flüssigkeit, die beim Erkalten ziemlich reine Krystalle liefert. Die so dargestellte, doch von Theeröl nicht ganz frei zu erhaltende Substanz zeigte die wesentlichen Eigenschaften und annähernd die Zusammensetzung  $C_{12}H_6O_4$  des Pyrocatechins oder der Pyromoringersäure; sie krystallisirt im rhombischen System, schmilzt bei  $111^\circ$ , verdampft schon beim Schmelzpunkt und sublimirt zu glänzenden Blättchen; sie löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether; sie röthet Lackmus kaum merklich; unter Mitwirkung von Alkalien absorbirt sie Sauerstoff; ihre

(1) Vgl. Jahresber. f. 1853, 485. — (2) Jahresber. f. 1854, 651. Ueber die Identität von Pyromoringersäure und Pyrocatechin vgl. Jahresber. f. 1852, 481 f.; f. 1854, 432.

**Pyrocatechin** oder **Pyromoringersäure**. wässrige Lösung reducirt edle Metalle aus ihren Salzen, wird durch Eisenoxydsalze nicht verändert, durch Eisenoxydsalze grün gefärbt (die grüne Färbung wird durch Alkalien in Violett übergeführt, durch Neutralisation der Alkalien wieder hergestellt); durch unterchlorigs. Kalk wird sie grün und dann (unter Fällung) schwarz gefärbt, durch saures chroms. Kali und durch essigs. Kupferoxyd braun gefärbt, durch schwefels. Kupferoxyd nicht verändert, durch essigs. Bleioxyd gelblichweiss gefällt. Letzterer Niederschlag ergab die Zusammensetzung  $2 \text{PbO}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_2$ . — Der Gehalt des rohen Holzeßigs an dieser Substanz schwankt zwischen 0,1 und 0,2 pC. Die Entstehung derselben (1) leitet Buchner von dem Phenol ab, dessen Anwesenheit sich in dem Holztheeröl von  $180^\circ$  Siedepunct nachweisen liess; direct aus dem Phenol durch Oxydation das Pyrocatechin darzustellen, gelang indefs noch nicht. Das Pyrocatechin ist unter den Producten der trockenen Destillation des Holzes stets enthalten, aber nicht in dem Steinkohlentheer.

**Ameisensäure**.

Berthelot (2) wurde durch die Betrachtung, dafs das Kohlenoxyd zu der Ameisensäure in derselben Beziehung steht wie das ölbildende Gas zu dem Alkohol ( $\text{C}_2\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 - 2\text{HO}$ ;  $\text{C}_4\text{H}_4 = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2 - 2\text{HO}$ ) und dafs das ölbildende Gas unter der Mitwirkung von Schwefelsäure wieder zu Alkohol werden kann, veranlafst, auch die Bildung von Ameisensäure aus Kohlenoxydgas zu versuchen, und er fand, dafs dieselbe unter Mitwirkung von Kali bei höherer Temperatur wirklich stattfindet. Werden Kolben von etwa

(1) Vgl. Werther's Bemerkungen (J. pr. Chem. LXVII, 166), welcher auf die Aehnlichkeit der für die Pyromoringersäure oder das Pyrocatechin und der für Wöhler's farbloses Hydrochinon angegebenen Eigenschaften aufmerksam macht. Dafs beide Körper doch nicht als identisch zu betrachten sind, hat R. Wagner (J. pr. Chem. LXVII, 490) erinnert und die Unterschiede zwischen denselben zusammengestellt. — (2) Compt. rend. XLI, 955; Instit. 1855, 404; Ann. ch. phys [3] XLVI, 479; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 125; Chem. Centr. 1856, 16.

$\frac{1}{4}$  Liter Inhalt, welche je 10 Grm. schwach befeuchteten Kali's enthalten, mit Kohlenoxyd gefüllt und nach dem Zerschmelzen während 70 Stunden im Wasserbad erhitzt, so zeigt sich bei nachherigem Oeffnen das Kohlenoxyd absorbirt und das Kali theilweise in Ameisens. Salz verwandelt. Ameisen-  
säure.

Wunder (1) hat, im Anschluß an die Untersuchungen von Hautz (2), in dem sauren Wasser, welches bei dem Abdestilliren der flüchtigen Oele von Cardamom (*Alpinia Cardamomum*), Sem. Cinae und Fenchel (*Anathum Foeniculum*) übergeht, Essigsäure nachgewiesen. In dem sauren Wasser von der Destillation des flüchtigen Oels der römischen Camille (*Anthemis nobilis*) fand er Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure; Propionsäure liefs sich nicht mit Sicherheit nachweisen. Essigsäure.

Krystallisirte *essigs. Magnesia*  $MgO, C_4H_3O_3 + 4HO$  läfst sich nach C. v. Hauer (3) erhalten, indem man eine in der Wärme stark concentrirte Lösung dieses Salzes möglichst langsam erkalten läfst. (Bei dem Eindampfen der Lösung in der Wärme bleibt nur ein amorpher Rückstand; bei dem freiwilligen Verdunsten der Lösung bildet sich an ihrer Oberfläche eine dichte krystallinische Haut, und nur selten bilden sich unten in der Flüssigkeit Krystalle.) Die Krystalle sind nach Zepharovich's Bestimmung monoklinometrisch, mit den Flächen  $\infty P. (\infty P \infty). 0P$ , dem Winkel  $\infty P : \infty P$  im klinodiagonalen Hauptschnitt  $= 82^\circ 53'$  und der Neigung der Klinodiagonale zur Hauptaxe  $= 82^\circ$ . Die Krystalle verwittern über Schwefelsäure, und verlieren bei  $100^\circ$  den Gehalt an Wasser langsam vollständig.

Krystalle von *essigs. Eisenoxydul*  $FeO, C_4H_3O_3 + 4HO$ , welche sich auf Eisen, das in Essigsäure gelegt war, nach

(1) J. pr. Chem. LXIV, 499. — (2) Jahresber. f. 1854, 433. — (3) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, VI. Jahrg. (1855), 1. Heft, 136; theilweise J. pr. Chem. LXVI, 248; Pharm. Centr. 1855, 926.

**Essigsäure.** Verlauf einiger Wochen abgesetzt hatten, fand Marignac (1) monoklinometrisch, mit den Flächen  $\infty P \cdot 0P \cdot +P$ ; es ist  $\infty P : \infty P$  im klinodiagonalen Hauptschnitt  $= 109^\circ 42'$ ,  $+P : +P$  daselbst  $= 120^\circ 54'$ ,  $0P : \infty P = 93^\circ 30'$ ,  $0P : +P = 121^\circ 25'$ . Marignac betrachtet dieses Salz als isomorph mit dem von Rammelsberg (2) und Schabus (3) untersuchten essigs. Nickeloxydul  $\text{NiO}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5 + 4\text{HO}$ .

Wie Haidinger (4) mittheilt, fand C. v. Hauer, dafs das *essigs. Cadmiumoxyd* bei möglichst langsamem Erkalten der bis zu Syrupdicke eingedampften stark sauren Lösung grofse deutliche Krystalle bildet, deren Oxydgehalt der Formel  $\text{CdO}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5 + 3\text{HO}$  entsprach. Die farblosen Krystalle verwittern über Schwefelsäure, bleiben an trockener Luft unverändert, zerfliessen an feuchter Luft. Sie zeigen nach Haidinger's Bestimmung die monoklinometrische Combination  $\infty P \cdot \infty P \cdot 0P \cdot +P \cdot -P \cdot \infty$ . Es ist im klinodiagonalen Hauptschnitt  $\infty P : \infty P = 44^\circ 21'$ ,  $+P : +P = 60^\circ 0'$ ;  $0P : \infty P \cdot \infty P = 99^\circ 57'$ ;  $-P \cdot \infty P \cdot \infty P = 135^\circ 26'$ . Bezüglich der optischen Eigenschaften dieser Krystalle vgl. S. 151.

Die Krystalle des *essigs. Manganoxyduls*  $\text{MnO}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5 + 4\text{HO}$  hatte Rammelsberg früher (5) als rhombisch beschrieben, später (6) als monoklinometrisch erkannt. Für dieses Salz bestätigte C. von Hauer (7) die angegebene Formel, F. Hochstetter (8) die monoklinometrische Form. Letzterer fand als alleinige oder vorherrschende Form  $\infty P \cdot 0P$ , dann auch  $+P$  und  $(\infty P \cdot \infty)$ ; es ist im klinodiagonalen Hauptschnitt  $\infty P : \infty P = 130^\circ 24'$ ,  $+P : +P = 127^\circ 42'$ , ferner  $0P : \infty P = 115^\circ 25'$ ,  $\infty P : +P = 136^\circ 15'$ ,  $0P : +P = 120^\circ 20'$  ( $108^\circ 20'?$ ); Verhältnifs der Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe  $= 1,907 : 1 : 1,246$ ,

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 81. — (2) Jahresber. f. 1853, 437. — (3) Jahresber. f. 1854, 434. — (4) Wien. Acad. Ber. XVI, 131. — (5) Jahresber. f. 1853, 437. — (6) Handb. d. krystallograph. Chem., 289. — (7) Wien. Acad. Ber. XVI, 146. — (8) Wien. Acad. Ber. XVI, 147.

Winkel der beiden letzteren Axen =  $61^{\circ}47'$ ; häufig ist Realigsäure. Zwillingsbildung, mit  $OP$  als Zwillingsfläche; die Krystalle sind parallel  $OP$  spaltbar (1). Haidinger (2) hat den Trichroismus dieser Krystalle genauer untersucht.

Nach Rammelsberg (3) krystallisirt aus der gemischten Lösung von *essigs. Bleioxyd und essigs. Natron* ein Doppelsalz  $2(PbO, C_4H_3O_3) + NaO, C_4H_3O_3 + 3HO$  in monoklinometrischen Formen (4). Eine Lösung von *essigs. Kupferoxyd und essigs. Kali* gab intensiv blaue quadratische Krystalle (5) eines Doppelsalzes  $CuO, C_4H_3O_3 + 2(KO, C_4H_3O_3) + 12HO$ .

H. Ritter (6) hat bezüglich einiger Acetylverbindungen Folgendes gefunden. Bei der Darstellung von *Chloracetyl*  $C_4H_3O_3Cl$  durch Einwirkung von 1 Aeq. Phosphoroxychlorid auf 3 Aeq. *essigs. Natron* liefs sich niemals die Bildung von wasserfreier Essigsäure vermeiden. Ritter fand es zweckmäßiger, Phosphorsuperchlorid  $PCl_5$  auf eine äquivalente Menge möglichst entwässerte Essigsäure  $C_2H_4O_4$  einwirken zu lassen ( $C_2H_4O_4 + PCl_5 = C_4H_3O_3Cl + PCl_3O_3 + HCl$ ). Er giefs die Essigsäure in kleinen Portionen zu dem in einer tubulirten Retorte befindlichen Phosphorsuperchlorid, wo sich salzs. Gas entwickelt und das meiste Chloracetyl überdestillirt; den Rest und das gebildete Phosphor-

Acetylverbindungen.

(1) Auch Maignac (in der S. 16 angef. Schrift, 82) bestätigte für das krystallisirte *essigs. Manganoxydul* die oben angegebene Formel und die monoklinometrische Form. Er deutet die von Hochstetter als  $\infty P$  betrachteten Flächen als  $-P$ ; unter dieser Voraussetzung sind die von ihm gesehenen Flächen  $+P, -P, OP, (\infty P\infty), (P\infty), (2P\infty)$  und nach seinen Bestimmungen ergeben sich dann die Neigungen  $+P: +P$  im klinodiagonalen Hauptschnitt =  $128^{\circ}10'$ ,  $-P: -P$  daselbst =  $181^{\circ}6'$ ,  $+P: -P$  im orthodiagonalen Hauptschnitt =  $69^{\circ}56'$ ,  $OP: +P$  =  $108^{\circ}50'$ ,  $OP: -P$  =  $116^{\circ}20'$ ,  $OP: (P\infty)$  =  $182^{\circ}9'$ ,  $OP: (2P\infty)$  =  $114^{\circ}21'$ . Auch er fand die Krystalle sehr deutlich spaltbar parallel  $OP$ . — (2) Wien. Acad. Ber. XVI, 150. — (3) In der S. 15 angef. Abhandl. — (4) Ueber diese vgl. Rammelsberg's krystallographische Chemie, 294. — (5) Vgl. daselbst, 297. — (6) Ann. Ch. Pharm. XCV, 208; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 814; J. pr. Chem. LXVII, 132.



Acetylver-  
bindungen.

oxychlorid treibt er durch gelindes Erwärmen über, und trennt dann beide im Destillat enthaltene Flüssigkeiten durch fractionirte Destillation. Wasserfreie Essigsäure liefert mit Phosphorsuperchlorid ebenfalls Chloracetyl, ohne gleichzeitige Bildung von Salzsäure ( $C_2H_3O_2 + PCl_5 = 2 C_2H_3O_2Cl + PCl_3O_2$ ). Phosphoroxychlorid und Phosphorchlorür  $PCl_3$  wirken nach Ritter auf die möglichst entwässerte Essigsäure  $C_4H_4O_4$  nicht ein (vgl. dagegen S. 505). — *Bromacetyl*  $C_4H_3O_2Br$ , in entsprechender Weise durch Einwirkung äquivalenter Mengen möglichst entwässerter Essigsäure und Phosphorsuperbromid dargestellt, bildet eine farblose, an der Luft stark rauchende und sich augenblicklich gelb färbende Flüssigkeit, welche bei  $81^\circ$  siedet, die Haut sogleich gelb färbt, und durch Wasser rasch zu Bromwasserstoffsäure und Essigsäure zersetzt wird. — *Jodacetyl*  $C_4H_3O_2J$  rein darzustellen, gelang nicht. Jodquecksilber und Jodsilber wirkten auf Chloracetyl, mit welchem in Glasröhren eingeschmolzen sie während mehrerer Tage auf  $100^\circ$  erhitzt wurden, nicht ein. Bei abwechselndem Zusatz von Jod und Phosphor zu Essigsäure  $C_4H_4O_4$  und nachheriger Destillation entwickelte sich Jodwasserstoff reichlich, und unter  $100^\circ$  ging eine durch Jodgehalt gebräunte Flüssigkeit über, die bei den Rectificationen keinen constanten Siedepunct zeigte und fortwährend Jodwasserstoff entwickelte; der Phosphor ging bei diesem Versuch vollständig in die rothe Modification über. Bei Zusatz von Phosphorchlorür zu einer Lösung des Jods in Essigsäure  $C_4H_4O_4$  entfärbte sich die Flüssigkeit, und nach wiederholtem abwechselndem Zusatz von Jod und Phosphorchlorür schieden sich rothe Nadeln von Zweifach-Jodphosphor  $PJ_2$  aus; die davon getrennte Flüssigkeit enthielt Chloracetyl.

Nach Versuchen von B é c h a m p (1) tritt bei Zusatz

(1) Compt. rend. XL, 944; J. pr. Chem. LXV, 495; Pharm. Centr. 1855, 396.

von Phosphorchlorür  $\text{PCl}_3$  zu möglichst entwässelter Essigsäure  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$  zuerst Mischung der beiden Flüssigkeiten ein; bald aber, schon bei  $15^\circ$ , beginnt Entwicklung von Salzsäure. Als die Mischung jener beiden Flüssigkeiten in ein Glasrohr eingeschmolzen wurde, trat bald Trübung derselben ein, und bei dem Erwärmen auf  $30$  bis  $40^\circ$  schied sich eine zähe Substanz aus; bei dem Oeffnen des Rohres entwich viel Chlorwasserstoff, die in dem Rohr enthaltene Flüssigkeit war fast reines Chloracetyl und die ausgeschiedene zähe Substanz erwies sich als wasserhaltige phosphorige Säure. Béchamp erklärt den Vorgang durch die Gleichung  $3 \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 2 \text{PCl}_3 = 3 \text{ClH} + 2 \text{PO}_3 + 3 \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3\text{Cl}$ ; er nimmt an, die phosphorige Säure entziehe im Entstehungszustand der noch vorhandenen Essigsäure Wasser, und die so entstandene wasserfreie Essigsäure werde ihrerseits auch zu Chloracetyl. Er fand nämlich, dafs wasserfreie Essigsäure und Phosphorchlorür, in dem der Gleichung  $3 \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 2 \text{PCl}_3 = 2 \text{PO}_3 + 6 \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3\text{Cl}$  entsprechenden Verhältnifs angewendet, sich dieser Gleichung gemäß zersetzen. Das Phosphorchlorür löst sich in wasserfreier Essigsäure ohne Gasentwicklung; die in ein Glasrohr eingeschmolzene Mischung bleibt bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, aber bei dem Erwärmen auf etwa  $65^\circ$  trübt sie sich plötzlich, und es scheidet sich eine weifse Substanz aus, welche gegen  $80^\circ$  hin gelblich wird; bei dem Oeffnen des Rohres entweicht kein Gas, der flüssige Theil des Inhaltes desselben ist Chloracetyl, der feste ist mit Chloracetyl getränkte phosphorige Säure.

Acetylverbindungen.

Magnes-Lahens (1) machte Mittheilungen über das Vorkommen von Aldehyd in Wein, Weinessig, destillirtem Weinessig und Branntwein. E. Marchand und Ménard (2) erinnern daran, dafs sie schon früher in aus Aepfel- und Birnwein dargestelltem Essig Aldehyd gefun-

Aldehyd.

(1) J. pharm. [8] XXVII, 37; J. pr. Chem. LXV, 313. — (2) J. pharm. [3] XXVII, 183.

Aldehyd. den hatten. Das Vorkommen von Aldehyd in Essig ist indessen eine schon längere Zeit bekannte Thatsache (1).

Die Krystalle des Aldehyd - Ammoniaks, welche J. Heufser (2) als monoklinometrische zu deuten versuchte, fand Rammelsberg (3) auch bei neueren Untersuchungen rhomboëdrisch, wie dieselben schon früher bestimmt worden waren (4).

Aceton. Bertagnini (5) hatte gezeigt, daß die aldehydartigen Substanzen krystallisirbare Verbindungen mit den zweifach-schweflgs. Alkalien bilden. Nach Limpricht (6) sind auch die Acetone der Bildung solcher Verbindungen fähig. Genauer untersuchte Limpricht nur die von dem Aceton der Essigsäure gebildeten Verbindungen. Reines Aceton löst sich bei dem Schütteln mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schweflgs. Natron unter bedeutender Wärmeentwicklung, und bei dem Erkalten scheiden sich Blättchen einer Verbindung  $\text{NaO}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ ,  $2\text{SO}_3 + \text{HO}$  aus, die in Wasser ziemlich leicht, in Weingeist schwerer löslich ist, für sich erhitzt brenzliche Producte giebt, und mit einer Lösung von kohlen. Alkali destillirt wieder reines Aceton liefert. Die in entsprechender Weise dargestellte und der vorhergehenden Natronverbindung sehr ähnliche Kaliverbindung ist  $\text{KO}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ ,  $2\text{SO}_3$ . Bei Zusatz von concentrirtem wässerigem zweifach - schweflgs. Ammoniak zu Aceton löst sich letzteres unter so beträchtlicher Wärmeentwicklung, daß die Mischung ins Sieden geräth; bei dem Erkalten setzten sich keine Krystalle ab; bei dem Abdampfen blieb die feste Verbindung mit zweifach-schweflgs. Ammoniak gemengt. Bei dem Destilliren dieses Abdampfrückstandes mit Kalk entwickelten sich

(1) Vgl. Ann. Ch. Pharm. XXI, 121; Handwörterb. d. Chemie, II, 1011. — (2) Pogg. Ann. XCIV, 637. — (3) Pogg. Ann. XCVI, 625. —

(4) Vgl. Jahresber. f. 1853, 437. — (5) Jahresber. f. 1852, 615. —

(6) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 238; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 214; Ann. ch. phys. [3] XLIII, 488.

Dämpfe von Ammoniak und einer flüchtigen Base, deren Aceton. salzs. Salz durch seine Löslichkeit in Alkohol von dem Chlorammonium getrennt werden kann; die aus dem in Alkohol löslichen salzs. Salz nach dem Verjagen des Alkohols mittelst Kali abgeschiedene Base ist ein stechend-ammoniakalisch riechendes, entzündliches Gas. — Auch andere Acetone gehen nach vorläufigen Versuchen von Limpricht krystallisirbare Verbindungen mit zweifach-schweflgs. Alkali ein (1). Aus der Fähigkeit der Acetone, solche Verbindungen zu bilden, schließt Limpricht, die Acetone seien als Aldehyde zu betrachten, in welchen nicht der basische Wasserstoff, sondern Wasserstoff innerhalb des säurebildenden Radicals durch ein Alkoholradical vertreten sei; die rationelle Formel des gewöhnlichen Acetons sei z. B. richtiger  $\text{C}_4\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$   $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\}$ , als  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2$   $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} \right\}$  zu schreiben, und die Formel der Verbindung mit zweifach-schweflgs. Natron  $\text{C}_4\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$   $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{Na} \\ \text{Na} \end{smallmatrix} \right\}$   $\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{HO}$ .

Die von Nöllner (2) bei der Gährung von rohem weins. Kalk erhaltene und als Pseudoessigsäure oder Butter- Propion-  
säure; Butter-  
essigsäure.

(1) Namentlich fand dieß Limpricht für das bei der Destillation des butters. Kalks neben Butyral entstehende Butyron und das bei Destillation des valerians. Kalks neben Valeral entstehende Valeron; die bei dem Schütteln solcher gemengter Destillationsproducte mit wässerigem zweifach-schweflgs. Alkali sich bildende krystallinische Masse enthielt sowohl den aldehydartigen als auch den acetonartigen Körper in Verbindung mit zweifach-schweflgs. Alkali. Wie Limpricht später (Ann. Ch. Pharm. XCIV, 246) fand, gehen Myriston (aus myristins. Kalk), ein Gemenge von Palmiton und Stearon (aus Margarinsäure mit überschüssigem Kalk), Benzophenon (aus benzoës. Kalk), Phoron (aus camphers. Kalk durch trockene Destillation dargestellt) und Palmitinaldehyd (durch Oxydation des Aethals mit chroms. Kali und Schwefelsäure erhalten) mit sauren schweflgs. Alkalien keine Verbindungen ein, weder bei dem Schütteln und Erwärmen mit den wässerigen Lösungen des Kali- oder Natronsalzes, noch bei der Mischung ihrer weingeistigen Lösung mit einer weingeistigen Lösung des Ammoniaksalzes. — (2) Ann. Ch. Pharm. XXXVIII, 299; Berzelius' Jahresber. XXII, 229.

Propion-  
säure; Butter-  
essigsäure.

essigsäure bezeichnete, von Berzelius (1) für ein Gemenge von Buttersäure und Essigsäure, von Nicklès (2) für eine Verbindung dieser beiden Säuren gehaltene Säure wurde auf die Autorität von Dumas, Malaguti u. Leblanc (3) für identisch mit der Metaceton- oder Propionsäure  $C_3H_5O_2$  gehalten, welche zuerst von Gottlieb (4) durch Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Zucker, später von Dumas, Malaguti u. Leblanc (5) und von Frankland u. Kolbe (6) durch Einwirkung von Kali auf Cyanäthyl erhalten worden war; nur L. Gmelin (7) machte auf Unterschiede zwischen beiden Säuren aufmerksam, und Strecker (8) erklärte es für wahrscheinlich, daß Nöllner's Pseudoessigsäure Essigsäure und Propionsäure enthalten habe. Eine genauere Vergleichung der Butteressigsäure in dem von Nöllner selbst erhaltenen Kalksalz und der Propionsäure ist jetzt von Limpricht u. Uslar (9) ausgeführt worden. — Die zum Zweck der Vergleichung untersuchte *Propionsäure* war durch Kochen von Cyanäthyl mit weingeistigem Kali dargestellt; die in jedem Verhältniß in Wasser lösliche, durch Chlorcalcium aus dieser Lösung wieder abscheidbare Säure siedete constant bei  $142^\circ$ . Die *wasserfreie Propionsäure*  $C_3H_5O_2$  wurde durch Einwirkung von 1 Aeq. Phosphoroxychlorid auf 6 Aeq. trockenes propions. Natron erhalten; sie ist eine farblose, mit Wasser nicht mischbare, unangenehm, etwas an Baldrianwurzel erinnernd riechende, bei  $165^\circ$  siedende Flüssigkeit. Das *propions. Aethyl*, durch Destillation von propions. Natron mit Weingeist und Schwefelsäure dargestellt, ist leichter

(1) Berzelius' Jahresber. XXII, 234. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXI, 348; Berzelius' Jahresber. XXVII, 273. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 551. — (4) Ann. Ch. Pharm. LII, 121; Berzelius' Jahresber. XXV, 552. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 551. — (6) Dasselbst, 552. — (7) L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., V, 115. — (8) Jahresber. f. 1854, 441. — (9) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 321; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 284; Pharm. Centr. 1855, 567; Arch. ph. nat. XXIX, 358; Chem. Gaz. 1855, 381.

als Wasser, riecht deutlich nach Rum, siedet bei 101°. — Die *Butteressigsäure*, aus dem durch Zerlegung des Kalksalzes mittelst kohlen. Natrons dargestellten Natronsalz durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden, roch der Propionsäure ähnlich und verhielt sich hinsichtlich der Löslichkeit in Wasser und der Abscheidbarkeit mittelst Chlorcalciums wie diese; sie zeigte aber möglichst entwässert bei der Destillation einen von 120° bis 160° allmählig steigenden Siedepunct, und das hierbei zuerst Uebergelende war vorzugsweise Essigsäure, das zuletzt Uebergelende vorzugsweise Buttersäure. Bei der Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf trockenes butteressigs. Natron bildeten sich, je nach dem Mengenverhältniß, Gemenge von wasserfreier Essigsäure und von wasserfreier Buttersäure oder von Chloracetyl und von Chlorbutyryl. Bei der Destillation von butteressigs. Natron mit Schwefelsäure und einer Alkoholart bildete sich eine Mischung von essigs. und butters. Aetherart. Der butteressigs. Baryt krystallisirte leicht, mit dem Habitus des propions. Baryts; das Kalisalz war nicht krystallisirbar, löste sich auch in wasserfreiem Alkohol leicht und wurde aus dieser Lösung durch Aether nicht abgeschieden; das Natronsalz krystallisirte nicht aus Wasser und Alkohol, schied sich aber auf Zusatz von Aether zu der Lösung in Alkohol in Nadeln aus; salpeters. Silberoxyd fällte aus den Lösungen der butteressigs. Salze einen weissen, am Licht sich wenig verändernden Niederschlag, der sich indeß nicht ohne Schwärzung aus heissem Wasser umkrystallisiren liefs. — Bei der trockenen Destillation von trockenem butteressigs. Baryt ging eine braune Flüssigkeit über, und ein Gas entwickelte sich, welches in eine Chlor-mischung geleitet Chlorpropylen  $C_3H_5Cl$  bildete. Die braune Flüssigkeit wurde durch fractionirte Rectification zerlegt in einen bei etwa 66° und einen bei 110° siedenden Bestandtheil. Das bei etwa 66° Siedende, *Propylal*  $C_3H_5O_2$ , roch eigenthümlich, mischte sich mit Wasser, Weingeist und Aether, reducirte in der Hitze ammoniakalische Silberlösung,

Propion-  
säure; Butter-  
essigsäure.

Propion-  
säure; Butter-  
essigsäure.

wurde bei dem Erwärmen mit Kali gelb gefärbt, ging keine Verbindung mit Ammoniakgas ein; es löste sich in concentrirten wässrigen zweifach-schweflgs. Alkalien unter Wärmeentwicklung, aber aus der Flüssigkeit schied sich dann nur wenig von einer krystallinischen Verbindung ab; Limpricht und Uslar betrachten es als eine dem eigentlichen Propionsäure-Aldehyd isomere Substanz. Der bei 110° siedende (1) Bestandtheil, *Propion*  $C_{10}H_{10}O_3$ , liefs sich leichter rein erhalten, da er mit zweifach-schweflgs. Alkalien krystallinische Verbindungen bildete; die Verbindung  $C_{10}H_{10}O_2, KO, 2SO_2 + 2HO$  und die ganz analog zusammengesetzte Natronverbindung bildeten perlmutterglänzende Schuppen, die Ammoniakverbindung war so löslich, dafs sie sich nicht krystallisirt erhalten liefs. (Auch bei der Destillation des trockenen butteressigs. Bleioxyds entstehen Propylal und Propion in reichlicher Menge.) — Limpricht u. Uslar scheinen geneigt, die Butteressigsäure nur als eine Mischung gleicher Aequivalente Buttersäure und Essigsäure (nicht als eine leicht in diese Säuren zerfallende, der Propionsäure isomere chemische Verbindung) zu betrachten. Bezüglich der früheren Angaben über Bildung der Propionsäure durch Gährung (2) glauben auch sie, dafs mehrfach eine Mischung von Buttersäure und Essigsäure als Propionsäure betrachtet wurde; die von Strecker (3) bei einem Gährungsprocefs erhaltene Säure scheint indessen auch ihnen wahre Propionsäure gewesen zu sein.

Buttersäure.

Wenn Buttersäure mit frisch gefälltem kohlen. Kupferoxyd gesättigt und die Lösung mit einer siedend gesättigten Lösung von arseniger Säure vermischt wird, so scheidet sich, nach Wöhler (4), ein gelbgrüner amorpher Nieder-

(1) Morley (Jahresber. f. 1851, 438) hatte den Siedepunct des Propions bei 100° gefunden. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1854, 440 f. — (3) Dasselbst, 489. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 44; J. pr. Chem. LXV, 125; Pharm. Centr. 1855, 352.

schlag aus, welcher nach einiger Zeit krystallinisch wird <sup>Buttersäure.</sup> und die Farbe des s. g. Schweinfurter Grüns annimmt; seine Zusammensetzung ist indessen der des letzteren nicht ganz entsprechend, sondern nach Springmann's Analysen  $\text{CuO}, \text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3 + 2(\text{CuO}, \text{AsO}_3)$ .

Parkinson (1) hatte angegeben, ein dem Aldehyd <sup>Valeriansäure: Valeraldehyd.</sup> der Valeriansäure (dem Valeral) isomerer, aber erst bei viel höherer Temperatur siedender Körper bilde sich bei der Oxydation des Amylalkohols durch chroms. Kali und Schwefelsäure neben dem ersteren, und entstehe auch aus dem Valeral durch Einwirkung erhöhter Temperatur oder bei dem Erhitzen von schweflgs. Valeral-Natron mit trockenem kohlen. Natron. Limpricht (2) fand die Bildung eines solchen, von dem Valeral und dem valerians. Amyl verschiedenen Körpers und namentlich die angegebene Umwandlung des Valerals durch Erhitzen in den angegebenen Weisen nicht bestätigt.

Bezüglich der bei Einwirkung von Kalihydrat auf Ricin- <sup>Caprylsäure: Caprylaldehyd.</sup> ölsäure entstehenden flüchtigen Flüssigkeit war es, wie in früheren Jahresberichten besprochen wurde (3), eine Zeit lang zweifelhaft, ob sie Oenanthylalkohol  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$  oder Caprylalkohol  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2$  sei, aber es erschien zuletzt als festgestellt, daß sie Caprylalkohol sei. Limpricht (4) erhielt indess bei der Destillation verschiedener Arten Ricinusöl oder der daraus dargestellten Seifen mit Kalihydrat weder den einen noch den anderen der genannten Alkohole, sondern Caprylaldehyd. Der größte Theil der Flüssigkeit liefs sich durch Rectification auf den constanten Siedepunct  $178^\circ$  bringen, war farblos, angenehm aromatisch riechend, von 0,820 spec. Gew., bildete mit sauren schweflgs. Alkalien krystallisirbare Verbindungen (die krystallisirte Kaliverbin-

(1) Jahresber. f. 1854, 443. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 244; J. pr. Chem. LXV, 506. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 444 f.; f. 1853, 505 ff.; f. 1854, 580. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 242; Pharm. Centr. 1855, 215; Ann. ch. phys. [3] XLIII, 490.



Caprylaldehyd. dung ergab sich =  $C_{16}H_{32}O_2$ , KO,  $2SO_2 + 2HO$ ; diese Verbindungen sind schwierig rein zu erhalten und lassen sich nicht unzersetzt umkrystallisiren), säuerte leicht an der Luft und ergab die Zusammensetzung  $C_{16}H_{32}O_2$ . — Bouis (1) fand, daß das Ricinusöl oder die Ricinölsäure bei Einwirkung eines Alkalihydrats je nach den Umständen Caprylalkohol oder Caprylaldehyd geben kann. Bei raschem Erhitzen des Ricinusöls mit überschüssigem Aetzkali oder Aetznatron, so daß das Alkali schmilzt, entsteht unter Wasserstoffentwicklung Caprylalkohol und im Rückstand bleibt fetts. Salz :



Wird hingegen sehr langsam und nicht über 225 bis 230° erhitzt, so entsteht auch Caprylaldehyd, und um so mehr sich von dem letzteren bildet, um so weniger Fettsäure ist in dem Rückstand enthalten. Auch bei der trockenen Destillation von ricinöls. Salzen, wenn diese gut getrocknet und in kleiner Menge erhitzt werden, entsteht Caprylaldehyd; es entwickelt sich dann kein Gas und in dem Rückstand ist eine andere Säure als Fettsäure enthalten. Nach Bouis geht die Zersetzung der Ricinölsäure unter den letzteren Umständen vor sich entsprechend der Gleichung:



Das Caprylaldehyd läßt sich durch Verbindung mit zweifach-schweflgs. Alkalien, Auspressen der entstehenden krystallinischen Verbindung, Zerlegen derselben mittelst heißen Wassers und Wiederholen dieser Operationen rein erhalten. Es ist eine farblose, das Licht stark brechende, bei 171° siedende Flüssigkeit von 0,818 spec. Gew. bei 19°, starkem Geruch und ätzendem Geschmack, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und fetten Oelen; es

(1) Compt. rend. XLI, 603; Arch. ph. nat. XXX, 840; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 84; J. pr. Chem. LXVII, 239; Pharm. Centr. 1855, 879.

brennt mit leuchtender, nicht rufsender Flamme. Es reducirt ammoniakalisches salpeters. Silber unter Bildung eines Silber-  
 spiegels, absorbiert nicht in der Kälte, aber rasch bei dem  
 Erwärmen Sauerstoff, wird durch Salpetersäure lebhaft an-  
 gegriffen, durch Kali zu einer braunen, zähen, nicht flüch-  
 tigen Substanz.

Caprylalde-  
 hyd.

Bei der Destillation von 4 Pfund Gerste mit 6 Pfund  
 Schwefelsäure die vorher mit 4 Pfund Wasser verdünnt  
 war, um nach Emmet's (1) Verfahren Ameisensäure dar-  
 zustellen, erhielt F. Beckmann (2) eine geringe Menge  
 der schon früher als Nebenproduct bei dieser Operation  
 beobachteten aufschwimmenden weissen Substanz. Diese  
 bildet unregelmässige krystallinische Blättchen, ist unver-  
 änderlich an der Luft, unlöslich in Wasser, leicht löslich  
 in Alkohol (die Lösung reagirt deutlich sauer), noch leichter  
 löslich in Aether, schmilzt bei 60° und erstarrt bei 55°;  
 sie verbindet sich mit Alkalien zu seifenartigen Salzen und  
 treibt die Kohlensäure aus kohlen. Salzen aus. Ihre Zu-  
 sammensetzung entsprach nahezu der Formel  $C_{24}H_{24}O_4$ ,  
 der Metallgehalt ihres Silbersalzes der Formel  $AgO, C_{24}H_{23}O_3$ .  
 Beckmann bezeichnet diese Substanz als *Hordeinsäure*  
 und hält sie, wegen ihres von dem der Laurostearinsäure  
 verschiedenen Schmelzpunkts, mit dieser nur für isomer (3).  
 — Das aus der Gerste mittelst Aether ausgezogene Fett  
 (ein an der Luft trocknendes, eigenthümlich riechendes  
 Oel) gab nach der Verseifung und Zerlegung der Seife  
 durch Salzsäure ein Gemenge von einer flüssigen und einer  
 festen, bei 56°,5 schmelzenden und bei 48° erstarrenden  
 Säure; letztere betrachtet Beckmann als von der Hor-  
 deinsäure verschieden. Die aus dem Gerstenfett darge-

Hordein-  
 säure.

- (1) Sill. Am. J. [1] XXXII, 140; Berzelius' Jahresber. XVIII, 275.  
 — (2) J. pr. Chem. LXVI, 52; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 831. —  
 (3) A. Wurtz (Ann. ch. phys. [3] XLVI, 227) macht darauf aufmerk-  
 sam, daß die, mit nur sehr geringen Mengen Substanz angestellten Ver-  
 suche über die Hordeinsäure die Eigenthümlichkeit der letzteren keines-  
 wegs ausser Zweifel setzen.

Hordeinsäure.

stellten Säuren gaben bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure keine Hordeinsäure; bei dieser Behandlung lieferte auch die mit Aether ausgezogene Gerste diese Säure nicht.

Stearinsäure.

Bezüglich der Destillation der Stearinsäure hatte Chevreul (1) angegeben, sie gehe größtentheils unverändert über, unter theilweiser Zersetzung und Bildung von Kohlensäure, Wasser und Kohlenwasserstoff; Redtenbacher (2), es bilden sich dabei Margarinsäure, Margaron, Kohlensäure, Wasser und Kohlenwasserstoffe; Laurent und Gerhardt (3), daß die Stearinsäure allerdings größtentheils unverändert überdestillirt werden könne. Heintz (4) erhielt bei der Destillation von reiner Stearinsäure in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas folgende Resultate. Die größere Menge des Uebergegangenen war eine feste Masse; außerdem bildete sich ein wässriges und ein (durch Temperaturerhöhung auf 150° von dem festen Destillat geschiedenes) öliges Destillat, nebst gasförmigen Producten, unter welchen Kohlensäure nachgewiesen wurde. Die wässrige Flüssigkeit enthielt Essigsäure und eine geringe Menge einer höheren Säure der Reihe  $C_nH_nO_4$ , wahrscheinlich Buttersäure. Das ölige Destillat ergab eine durch  $C_{70}H_{70}O$  ausdrückbare Zusammensetzung; es wird von Heintz als eine Mischung von Kohlenwasserstoffen  $C_nH_n$  und Ketonen  $C_nH_nO_2$  betrachtet. Das feste Destillat wurde durch Behandlung mit Kalkhydrat und etwas Alkohol und Ausziehen der Kalkseife mittelst Aether von den nicht sauren Bestandtheilen befreit und aus dem Rückstand die fette Säure ( $\frac{3}{4}$  des Gewichts der angewendeten Stearinsäure betragend) mittelst Salzsäure abgeschieden; durch einmaliges Umkrystallisiren der fetten Säure aus Alkohol wurde schon

(1) Recherches sur les corps gras, 25. — (2) Ann. Ch. Pharm. XXXV, 54; Berzelius' Jahresber. XXI, 288. — (3) Jahresber. f. 1849, 341. — (4) Pogg. Ann. XCIV, 272; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1855, 5; J. pr. Chem. LXIV, 413; Pharm. Centr. 1855, 174; Instit. 1855, 285.

reine Stearinsäure erhalten, während in dem Alkohol neben <sup>Stearinsäure.</sup> der letzteren Säure noch geringe Mengen leichter schmelzbarer fester Säuren gelöst blieben. Der in die ätherische Lösung übergegangene nicht saure Theil der festen Destillationsproducte enthielt einen bei 87°,5 schmelzenden, in kaltem Aether sehr schwer löslichen Körper (Stearon), eine gleichfalls feste aber leichter lösliche und leichter schmelzbare Substanz (beide in zu geringer Menge, als daß sie der Elementaranalyse hätten unterworfen werden können) und flüssige ölartige Stoffe. Bei der fractionirten Destillation der letzteren (der Siedepunct stieg von 270 bis über 309°) wurden Destillate erhalten, die um so leichter in der Kälte feste Substanzen absetzten, bei je höherer Temperatur sie übergegangen waren; das letzte Destillat enthielt nur noch 0,8 bis 0,9 pC. Sauerstoff, und Kohlenstoff und Wasserstoff nach gleichen Aequivalenten, und Heintz betrachtet auch es als eine Mischung von Kohlenwasserstoffen  $C_nH_n$  und Ketonen  $C_nH_nO_2$ . — Der Rückstand von der Destillation der Stearinsäure enthielt nur noch Spuren saurer Substanzen; er bestand wesentlich aus denselben Substanzen, welche sich in dem nicht sauren Theil des Destillats vorgefunden hatten. Von dem in kaltem Aether schwerlöslichen und schwer schmelzbaren Körper enthielt er eine hinreichende Menge, daß derselbe analysirt werden konnte; dieser Körper, welcher aus heißem Aether umkrystallisirt den Schmelzpunct 86°,5 zeigte, ergab die Zusammensetzung des Stearons,  $C_{36}H_{36}O$  oder  $C_{70}H_{70}O_2$ . — Heintz zieht aus diesen Versuchen die Schlußfolgerung, daß bei der Destillation der Stearinsäure, während der größte Theil derselben unverändert übergeht, ein anderer Theil nach zwei verschiedenen Weisen zersetzt wird, indem einerseits sich niedrigere Säuren  $C_nH_nO_4$  unter Abscheidung von Kohlenwasserstoffen  $C_nH_n$  bilden ( $C_{36}H_{36}O_4 = C_nH_nO_4 + C_{36-n}H_{36-n}$ ), andernteils Kohlensäure, Wasser und Stearon entstehen ( $C_{36}H_{36}O_4 = CO_2 + HO + C_{35}H_{35}O$ ), welches letztere sich bei der Destillation wiederum theil-

**Stearinsäure.** weise zu Kohlenwasserstoffen und niedrigeren Ketonen zer-  
setzt ( $C_{35}H_{70}O = C_nH_nO + C_{35-n}H_{35-n}$ ).

Heintz (1) hat auch die Destillationsproducte des stearins. Kalks untersucht. Das hierbei sich bildende feste Destillationsproduct hatte Bussy (2) als das Stearon und aus der wasserfrei gedachten Stearinsäure durch Aus-  
treten der Elemente der Kohlensäure gebildet betrachtet; Rowney (3) hingegen hatte das feste Product von der Destillation der käuflichen Stearinsäure mit Kalk als  $C_{25}H_{50}O$  betrachtet und als Stearen bezeichnet. Heintz erhielt bei der trockenen Destillation eines Gemenges von reiner Stearinsäure mit Kalkhydrat und bei der von stearins. Kalk (durch Fällen einer Lösung von Stearinsäure in heißem wässerigem Ammoniak mittelst Chlorcalcium erhalten) dieselben Resultate; es bildete sich eine nicht sehr bedeutende Menge gasförmiger Producte, im Wesentlichen Kohlenwasserstoffe  $C_nH_n$  (Grubengas entsteht, wenn bei sehr hoch gesteigerter Temperatur jene Kohlenwasserstoffe sich unter Abscheidung von Kohle zersetzen), Wasser (welches nicht sauer reagirte) und ein anfangs flüssiges, dann fast farblos und krystallinisch erstarrendes Product. Letzteres bestand hauptsächlich aus Stearon, nebst anderen, durch Zersetzung des Stearons entstandenen Ketonen. Das Stearon wurde durch mehrfaches Auskochen des festen Destillationsproducts mit Alkohol (4) (rascher durch Auskochen mit Aether, Filtriren der erkalteten Lösung, und Wiederholung dieser Operation mit dem ungelöst gebliebenen Rückstand) als ein bei  $87^{\circ},8$  schmelzender, selbst in

- (1) Pogg. Ann. XCVI, 65; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1855, 385; J. pr. Chem. LXVI, 121; Pharm. Centr. 1855, 591; Instit. 1855, 492. — (2) Ann. ch. phys. [2] LIII, 398; Berzelius' Jahresber. XIV, 355. — (3) Jahresber. f. 1853, 440. — (4) In alkoholische Lösung ging hierbei eine Kohlenstoff und Wasserstoff nach gleichen Aequivalenten, aber mehr Sauerstoff als das Stearon, enthaltende Substanz, wohl eine Mischung von Ketonen niedrigerer Glieder der Säurereihe  $C_nH_nO_4$ .

kochendem Aether schwer löslicher und aus dieser Lösung <sup>Stearinsäure.</sup> in zarten perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirender, in Wasser unlöslicher, in Alkohol selbst bei dem Kochen nur wenig löslicher Körper von der Zusammensetzung  $C_{35}H_{33}O$  oder  $C_{70}H_{70}O_2$  rein erhalten; es erwies sich mit dem bei der Destillation der freien Stearinsäure erhaltenen (vgl. S. 515) als identisch. Durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf geschmolzenes Stearon bildete sich unter Bromwasserstoffentwicklung eine rothe ölige, bei dem Schütteln mit Wasser fest werdende Substanz, welche, durch Waschen mit ammoniakalischem Wasser und dann mit kaltem Alkohol und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether gereinigt, deutliche blätterige, bei  $72^\circ$  schmelzende, in kaltem Aether ziemlich leicht lösliche Krystalle von der Zusammensetzung  $C_{35}H_{34}BrO$  oder  $C_{70}H_{68}Br_2O_2$  ergab. Bei stärkerer Einwirkung eines Ueberschusses von Brom scheint ein an Brom reicheres, sehr leicht schmelzbares Substitutionsproduct zu entstehen. — Die Zersetzung des stearins. Kalks durch trockene Destillation läßt sich also im Wesentlichen durch das Schema  $CaO, C_{35}H_{35}O_3 = CaO, CO_2 + C_{35}H_{35}O$  ausdrücken, die secundäre Zersetzung des Stearons durch  $C_{35}H_{35}O = C_nH_nO + C_{35-n}H_{35-n}$ .

C. M. Wetherill (1) hat Untersuchungen angestellt <sup>Fett aus verwesten Thierkörpern.</sup> über das s. g. Adipocire oder Fettwachs, das nach der Verwesung von Thierkörpern in feuchtem Boden sich findende Fett. Er stellt die historischen Notizen über diesen Gegenstand zusammen und theilt die Resultate eigener Versuche mit. In dem Fett aus den Ueberresten von Schafen, die 10 Jahre früher in feuchtem Boden verscharrt worden waren, fand er 94,2 pC. feste fette Säuren nebst etwas Oelsäure und kohligler Substanz, 2,3 pC. membranöse Substanz und Zellgewebe, 3,5 Asche und Verunreinigungen;

(1) Transactions of the American Philosophical Society XI; im Ausz. J. pr. Chem. LXVIII, 26.

Fett aus ver-  
westen Thier-  
körpern.

die Masse enthielt kein Ammoniak, auch kein Glycerin und kein Cholesterin. In der Fettmasse aus den Ueberresten eines vor 15 Jahren begrabenen Mannes fand er 97,8 pC. fette Säuren, färbende Substanz und Wasser neben 2,2 pC. organischem Gewebe; in der Fettmasse aus den Ueberresten eines vor 6 Jahren begrabenen Mannes 97,3 pC. fette Säuren, färbende Substanz und Wasser neben 2,7 pC. organischem Gewebe; auch in diesen Fettmassen liefs sich weder Ammoniak noch Glycerin noch Cholesterin auffinden; unter den festen fetten Säuren wurde Palmitinsäure nachgewiesen. Die untersuchten Fettmassen aus menschlichen Leichnamen waren in einem sehr feuchten Boden gefunden; viele der hier begrabenen Leichname zeigten sich mehr oder weniger in Adipocire verwandelt, und diese hatten alle dicken Personen angehört. In fossilem Adipocire, von einem Knochen des *Bison Americanus*, fand Wetherill 86,31 pC. fette Säuren nebst etwas färbender Substanz, 10,10 Kalk nebst einer Spur von phosphors. Salz, 3,59 flockige organische Substanz; er betrachtet diese Masse als ein Gemenge von stearins., margarins. und palmitins. Kalk. Wetherill stellte noch weitere Versuche über die Bildung des Adipocire's an, indem er thierische Substanzen in Wasser faulen liefs und die Veränderungen von Muskelfleisch, welches in fortwährend feucht erhaltenem Boden verscharrt war, von Zeit zu Zeit beobachtete. Nur unter den letzteren Umständen wurde die Bildung einer adipocireartigen Substanz beobachtet. Wetherill ist der Ansicht, das Adipocire werde nicht (wie manchmal behauptet worden) aus den s. g. Proteinbestandtheilen des Thierkörpers gebildet, sondern es sei das schon ursprünglich in dem Thierkörper enthaltene Fett, welches, wenn in feuchtem Boden die Zersetzungsproducte der anderen Bestandtheile des Körpers weggeführt sind, in der Art verändert zurückbleibt, dafs sein Gehalt an Glycerin und die meiste Oelsäure zersetzt sind.

Maskelyne (1) hat das aus den Früchten von *Stil-*  
*lingia sebifera* gewonnene Fett, den s. g. chinesischen  
 Pflanzentalg, untersucht (2). Er fand in diesem Fett (ab-  
 gesehen von einer sehr geringen Menge einer flüchtigen  
 fetten Säure, welche theilweise im freien Zustand darin  
 enthalten zu sein scheint) von Säuren nur Palmitinsäure (3)  
 und Oelsäure; auch durch fractionirte Fällung der durch  
 Verseifung daraus gewonnenen Säuren konnte keine andere  
 Säure, als die genannten, erhalten werden. Für die feste  
 Säure wurden durch genaue Untersuchungen der Säure  
 selbst und ihrer Salze die Eigenschaften und die Zusam-  
 mensetzung  $C_{33}H_{52}O_4$  der Palmitinsäure nachgewiesen. Wir  
 heben hier nur hervor, daß Maskelyne die reine Pal-  
 mitinsäure (aus diesem Pflanzentalg sowohl als auch aus  
 Palmöl dargestellt) ohne Zersetzung destillirbar fand, und  
 daß er auch, durch Destillation der Säure mit  $\frac{1}{4}$  ihres Ge-  
 wichts an Kalk und öfteres Umkrystallisiren des Products  
 aus Alkohol, das *Palmiton* als eine bei  $84^\circ$  schmelzende, bei  
 $80^\circ$  erstarrende, in perlglänzenden Blättchen krystallisirende  
 Substanz von der Zusammensetzung  $C_{32}H_{52}O_2$  darstellte. Für  
 die in dem Pflanzentalg enthaltene Oelsäure wurde die Iden-  
 tität mit der gewöhnlichen Oelsäure  $C_{36}H_{54}O_2$  nachgewiesen.  
 Nach der Zusammensetzung des ganzen Pflanzentalgs schließt  
 Maskelyne, daß derselbe auf 1 Aeq. Olein 4 Aeq. Pal-  
 mitin enthalte. — Das reine *Palmitin* wurde durch Ein-  
 wirkung einer Mischung von Alkohol und Aether auf den  
 Pflanzentalg, Auspressen, oft wiederholtes Umkrystallisiren  
 des ungelöst Gebliebenen aus einer solchen Mischung und  
 dann aus Aether dargestellt; das so erhaltene, kleine perl-  
 glänzende Krystalle bildende Palmitin zeigte bei dem Er-

Chinesischer  
Pflanzentalg.

(1) Chem. Soc. Qu. J. VIII, 1; J. pr. Chem. LXV, 287; Pharm.  
 Centr. 1855, 417. — (2) Frühere Untersuchungen vgl. Jahresber. f. 1849,  
 344; f. 1850, 404. — (3) Die Existenz der von Borek (Jahresber. f.  
 1850, 405) darin angenommenen *Stillicarinsäure* war schon von Heintz  
 (Jahresber. f. 1854, 459) bezweifelt worden.



Chinesischer  
Pflanzentalg.

wärmen vorübergehendes Schmelzen bei  $50^{\circ},5$ , dann wieder Erstarren, und dauerndes Schmelzen bei  $66^{\circ},5$ ; es erstarrt nachher bei  $49^{\circ}$ . Da bei der Verseifung des Pflanzentalgs zuerst vorzugsweise das Olein zerlegt wird, so läßt sich auch hierauf ein Verfahren zur Darstellung von reinem Palmitin gründen, indem man den Pflanzentalg mit nur wenig wässerigem Kali kocht, und das unzerlegt gebliebene Palmitin öfters umschmilzt und mit heißem Wasser auszieht, und dann wiederholt umkrystallisirt. Die Zusammensetzung des als rein betrachteten Palmitins entsprach der Formel  $C_{35}H_{73}O_4 = C_3H_5O, C_{32}H_{61}O_3$ .

Mafurra-Talg.

Pimentel und Bouis (1) haben einige Angaben gemacht über den s. g. Mafurra-Talg, welcher aus den (die Größe einer kleinen Cacaobohne erreichenden) Kernen einer in Mozambique wachsenden Pflanze durch Auskochen mit Wasser erhalten wird. Aether oder Benzol entzieht den geschälten Kernen 65 pC. Fett. Der gelbliche, wie Cacao-butter riechende Mafurra-Talg ist schwerer schmelzbar als gewöhnlicher Talg, löst sich nur wenig in siedendem Alkohol, leicht in Aether; er besteht aus Olein und Palmitin; das durch Verseifung und Zersetzung der Seife erhaltene Gemenge von Oelsäure und Palmitinsäure enthält 55 pC. der letzteren.

Erdnußöl.

In dem aus den Früchten von *Arachis hypogaea* L. gewonnenen Erdnußöl hatte Göfsmann (2) früher schon eine neue Säure aus der Reihe  $C_nH_nO_4$ , die Arachinsäure  $C_{40}H_{80}O_4$ , nachgewiesen; er hat jetzt gemeinschaftlich mit Scheven (3) darin auch noch eine neue, der s. g. Oelsäurereihe  $C_nH_{n-2}O_4$  angehörende Säure  $C_{32}H_{60}O_4$  gefunden, welche als *Hypogäsäure* bezeichnet wurde. Zur Dar-

(1) Compt. rend. XLI, 703; J. pr. Chem. LXVII, 286; Pharm. Centr. 1855, 883; Dingl. pol. J. CXXXIX, 808; Chem. Gaz. 1855, 470. — (2) Jahresber. f. 1853, 442. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 230; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 83; Pharm. Centr. 1855, 568; Chem. Soc. Qu. J. VIII, 279; Ann. ch. phys. [3] XLVI, 230.

stellung derselben wurde das Erdnufsöl verseift, die aus Erdnufsöl. der Seife ausgeschiedenen Säuren durch mehrmaliges Umschmelzen in Wasser gereinigt, in Alkohol gelöst, die Lösung mit essigs. Magnesia und Ammoniak gefällt, das Filtrat mit überschüssigem alkoholischem essigs. Bleioxyd und überschüssigem Ammoniak versetzt, der Niederschlag nach einigen Tagen von der Flüssigkeit getrennt, durch Pressen möglichst rasch getrocknet und in einem gut verschlossenen Cylinder mit Aether vollständig ausgezogen, die ätherische Lösung des Bleisalzes bei möglichstem Luftabschlufs mit schwach überschüssiger verdünnter Salzsäure zersetzt, die vom Chlorblei abfiltrirte Flüssigkeit mehrmals mit ausgekochtem Wasser geschüttelt, die ätherische Lösung der Oelsäure von der wässrigen Schichte getrennt, der gröfsere Theil des Aethers von ihr vorsichtig abdestillirt und der Rückstand einer niedrigen Temperatur ausgesetzt, wo die Säure etwas gelblich gefärbt auskrystallisirte, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol in weissen nadelförmigen Massen erhalten wurde. (Auch aus der, theilweise oxydirte Säure enthaltenden rückständigen Flüssigkeit, die bei niedriger Temperatur zu einer gelblichen krystallinischen Masse erstarrte, liefs sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol farblose Säure erhalten.) Die so dargestellte Hypogäsäure  $C_{23}H_{30}O_4$  bildet farblose nadelförmige Aggregate, schmilzt bei 34 bis 35°, löst sich leicht in Alkohol und in Aether, verseift sich schon in der Kälte ziemlich leicht; sie wird durch Einflufs der Luft gelblich bis röthlich, ranzig riechend, sauer reagirend, und krystallisirt alsdann sehr schwierig nur bei strenger Kälte. Durch Lösen der Säure in Alkohol, Sättigen der Lösung mit trockenem Ammoniakgas und Mischen dieser Flüssigkeit mit einer alkoholischen Lösung von essigs. Kupferoxyd wurde das Kupfersalz als eine bei stärkerer Abkühlung sich körnig-krystallinisch abscheidende blaue Verbindung erhalten, die vorsichtig rasch getrocknet unverändert blieb, sich in Alkohol leicht löste, bei 75° zusammensinterte und ceratartig wurde; bei 100° getrocknet

**Erdnußöl.** ergab sie die Zusammensetzung  $\text{CuO}$ ,  $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{O}_3$ . Bei dem Versetzen einer überschüssiges Ammoniak enthaltenden Lösung der Oelsäure mit einer alkoholischen Lösung von essigs. Baryt entstand sogleich ein weißer körniger, bei dem Erwärmen sich größtentheils lösender Niederschlag, und bei dem Erkalten schied sich ein körnig-krystallinisches Salz  $\text{BaO}$ ,  $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{O}_3$  aus. Durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit salzs. Gas, Lösen der ausgeschiedenen Aethylverbindung in Alkohol und nochmaliges Sättigen mit salzs. Gas, Reinigen der ausgeschiedenen Verbindung mittelst Wasser und Behandeln mit kleinen Mengen Alkohol (zur Beseitigung etwa beigemengter freier Säure) und Trocknen bei 100 bis 120° in einem Strom von Kohlensäure wurde das hypogäs. Aethyloxyd  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$ ,  $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{O}_3$  als eine gelbliche, geruchlose, nicht flüchtige Flüssigkeit erhalten, die schwerer als Alkohol, leichter als Wasser, unlöslich in Wasser und sehr schwerlöslich in Alkohol ist. — Eine andere Oelsäure, als die Hypogäsäure, war in dem Erdnußöl nicht aufzufinden.

**Ricinusöl.** Bouis (1) hat seine bisher nur bruchstückweise bekannt gemachten Untersuchungen über das Ricinusöl und den daraus zu gewinnenden Caprylalkohol jetzt vollständig veröffentlicht. Wir stellen hier zusammen, was dem in den früheren Jahresberichten bereits Mitgetheilten zur Ergänzung gereicht.

Das spec. Gew. des Ricinusöls fand Bouis bei verschiedenen Sorten = 0,960 bei 19°; ein Vermögen, die Polarisationssebene des Lichtes zu drehen, liefs sich für dieses Oel nicht nachweisen.

Die bei der Destillation des Ricinusöls gewöhnlich rückständig bleibende, schwammartige elastische gelbe Substanz (2) fand Bouis nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol der Formel  $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{O}_6$  entsprechend zusam-

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 77; im Ausz. J. pharm. [3] XXVIII, 118. 199. — (2) Vgl. Staněk's Untersuchung im Jahresber. f. 1854, 464.

mengesetzt; die mittelst Kali oder Ammoniak verseifte Substanz gab mit Chlorbaryum einen weissen Niederschlag, dessen Barytgehalt der Formel  $C_{36}H_{51}BaO_6$  entsprach. Die Bildung dieser Substanz und das damit verbundene Aufblähen bei der Destillation des Ricinusöls läßt sich indes- Ricinusöl. sen nach Bouis durch sehr vorsichtiges Erwärmen vermeiden, und es lasse sich dann das Ricinusöl vollständig überdestilliren; unter den Destillationsproducten sei alsdann Kohlenwasserstoff in gröfserer und Oenanthol in geringerer Menge enthalten, als wenn das Ricinusöl zum Aufblähen erhitzt worden war.

Wie Saalmüller (1) konnte auch Bouis eine Veränderung des Ricinusöls durch schweflige Säure nicht wahrnehmen. — Die durch Einwirkung von Untersalpetersäure auf Ricinusöl entstehende feste Masse, welche Boudet als *Palmin*, Gerhardt als *Ricinelaidin* bezeichnete, schmilzt nach Bouis, durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bei  $45^\circ$ ; nach dem Schmelzen bleibt sie lange taigig. Für die durch Verseifung dieser festen Masse gebildete *Palminsäure* oder *Ricinelaidinsäure* hatte Playfair (2) die Formel  $C_{34}H_{33}O_6$  gegeben; Gerhardt (3) und Rowney (4) hatten vermuthet, dafs diese Säure mit der Ricinölsäure  $C_{36}H_{34}O_6$  isomer sei. Bouis fand dies bestätigt, für die (bei  $50^\circ$  schmelzende, bei  $48^\circ,5$  erstarrende) Palmin- oder Ricinelaidinsäure die Zusammensetzung  $C_{36}H_{34}O_6$ , für ihr Silbersalz die Zusammensetzung  $C_{36}H_{33}AgO_6$ ; die Zusammensetzung des Palmins oder Ricinelaidins fand er entsprechend der Formel  $C_{73}H_{72}O_{14} = 2 C_{36}H_{34}O_6 + C_6H_8O_6 - 4 HO$ . — Bei der Destillation des Palmins oder Ricinelaidins geht eine schwarze oder röthliche Flüssigkeit über und es hinterbleibt ein schwarzer, schwammartiger, elastischer, sich

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 568 f. — (2) Phil. Mag. [8] XXIX, 475; Ann. Ch. Pharm. LX, 822. — (3) Traité de chimie organique II, 767. — (4) Jahresber. f. 1854, 465.

**Ricinusöl.** stark aufblähender Rückstand (bei sehr vorsichtigem Erwärmen bildet sich weniger von dem letzteren, aber statt dessen ein geringer kohligter Rückstand, und viel Acrolein und Kohlenwasserstoffe gehen dann über); läßt man durch das zuerst übergegangene Destillat Wasserdämpfe streichen, so verflüchtigt sich mit diesen Oenanthol und eine nicht flüchtige Säure (mit 73,8 pC. Kohlenstoff und 11,2 pC. Wasserstoff) bleibt zurück. Für das *Oenanthol*  $C_{14}H_{14}O_2$  hat Bouis dem schon früher Bekannten Nichts Wesentliches hinzugefügt; das spec. Gew. fand er  $= 0,827$  bei  $17^\circ$ , den Siedepunct bei  $155$  bis  $156^\circ$ . Bei wiederholter Destillation über wasserfreie Phosphorsäure werde das Oenanthol zu Oenanthylen  $C_{14}H_{14}$ , einer bei ungefähr  $50^\circ$  siedenden Flüssigkeit von geringerem spec. Gew. als das des Wassers. Die bei Einwirkung von Aetzkali auf Oenanthol neben önanthyls. Kali sich bildende flüchtige Flüssigkeit (1) hält Bouis für einen Kohlenwasserstoff; in der durch zweimalige Destillation von Oenanthol über Aetzkali erhaltenen Flüssigkeit fand er 83,7 pC. Kohlenstoff und 14,4 pC. Wasserstoff.

Verdünnte Salpetersäure wirkt auf Ricinusöl heftig ein; die überdestillirende Flüssigkeit enthält Blausäure und Oenanthylsäure. Wird die Einwirkung durch Erwärmen beschleunigt, so entsteht eine größere Menge Oenanthylsäure und im Rückstand in der Retorte findet sich Korksäure. Geht die Einwirkung hingegen langsam vor sich, so bildet sich mehr Blausäure, und ehe der Rückstand in der Retorte zu Korksäure wird, bilden sich in ihm farrenkrautähnliche harte Krystalle, die in Wasser und in Alkohol nur wenig löslich sind und von Bouis als eine Nitrosäure  $C_{14}H_{17}(NO_4)_3O_{20}$  betrachtet werden.

Hinsichtlich der festen Säure im Ricinusöl führt Bouis nur das früher von Anderen Angegebene (2) an; hinsicht-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 565. 567. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 562. 564.

lich der flüssigen Säure in demselben, der Ricinölsäure, Ricinölsä. bestätigte er die Formel  $C_{30}H_{54}O_6$ .

Bezüglich der Einwirkung von Ammoniak auf Ricinusöl und das dann entstehende *Ricinolamid* können wir auf das schon früher (1) Mitgetheilte verweisen; auch das jetzt von Bouis über die Einwirkung der Alkalien auf Ricinusöl und über den *Caprylalkohol*  $C_{16}H_{34}O_2$  ausführlicher Veröffentlichte enthält hauptsächlich das schon früher (2) auszugsweise Angegebene. Wir fügen diesen Angaben hier noch folgende hinzu. Bei dem Kochen von Caprylalkohol mit Salpetersäure bilden sich Säuren der Reihe  $C_nH_nO_4$ , wie es scheint von der Buttersäure  $C_4H_8O_4$  bis zu der Caprylsäure  $C_{16}H_{32}O_4$ . Bei lange (zuletzt im Sonnenlicht) fortgesetztem Einleiten von Chlorgas in Caprylalkohol entsteht zuletzt eine schwere zähe weiße, in Wasser unlösliche, in Alkohol und in Aether lösliche Flüssigkeit, nach Bouis  $C_{16}H_{32}Cl_2O_2$ . — Bezüglich des *Caprylens*  $C_{16}H_{32}$  (3) giebt Bouis noch an, daß es durch Einwirkung von Chlorgas (zuletzt im Sonnenlicht) zu einer zähen schweren Flüssigkeit  $C_{16}H_{32}Cl_2$  wird. Mit verdünnter Salpetersäure (concentrirte Säure bringt mit Caprylen eine äußerst heftige Reaction hervor) mischt sich das Caprylen bei dem Erwärmen, und bei dem Erkalten trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten (4), deren obere eine Mischung von  $C_{16}H_{32}(NO_2)$  und  $C_{16}H_{32}(NO_2)_2$  ist. Durch Behandlung dieser Mischung mit einem Gemenge von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure wird die Verbindung  $C_{16}H_{32}(NO_2)_2$  rein erhalten. Wird dieselbe erhitzt, so zeigt sie von 100° an einen stets steigenden Siedepunct und bei 200° wird die vor sich gehende Zersetzung unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und

(1) Jahresber. f. 1852, 444 f. — (2) Jahresber. f. 1852, 445; f. 1854, 580 ff. Vgl. auch S. 511 f. dieses Jahresber. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1854, 581 f. — (4) Aus der untern Schichte scheiden sich manchmal prismatische Krystalle einer nicht genauer bestimmten Säure ab.

**Reinhold.** Entweichen salpetriger Dämpfe stürmisch; das hierbei Uebergehende ist (nur der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff wurde bestimmt)  $C_{16}H_{15}(NO_4)$ . — Das *Jodcapryl*  $C_{16}H_{17}J$  hat das spec. Gew. 1,310 bei  $16^\circ$  und siedet bei  $210^\circ$  während es sich durch frei werdendes Jod roth färbt; in alkoholischer Lösung wird es durch die weingeistige Lösung eines Silbersalzes sogleich unter Bildung von Jodsilber zersetzt. Langsamer wird unter diesen Umständen das Bromcapryl zersetzt, während das Chlorcapryl unter denselben keine Einwirkung auf die Silbersalze äußert. Durch eine solche Zersetzung von Jodcapryl mittelst salpeters. Silberoxyds wurde das *salpeters. Capryloxyd* erhalten, welches sich aus seiner alkoholischen Lösung als eine öartige Flüssigkeit abscheiden läßt, die angenehm riecht, brennbar ist, bei  $80^\circ$  ins Sieden kommt, aber unter steigendem Siedepunct und Schwärzung sich zersetzt. Für das *essigs. Capryloxyd* giebt Bouis jetzt den Siedepunct zu  $193^\circ$  an. *Schwefelcapryl*  $C_{16}H_{17}S$  oder  $C_{32}H_{34}S_2$  scheidet sich bei dem Erwärmen von Jodcapryl und Einfach-Schwefelnatrium in alkoholischer Lösung als eine ölige Flüssigkeit aus. — *Caprylläther* war durch Einwirkung von Chlorcapryl auf die aus dem Caprylalkohol und Natrium sich bildende Verbindung  $C_{16}H_{17}NaO_2$  nicht im reineren Zustande zu erhalten. — Bezüglich des *Caprylamins*  $C_{16}H_{19}N$  hat Bouis dem schon früher bekannt Gewordenen (1) nur wenig Neues hinzugefügt; den Siedepunct fand er gegen  $175^\circ$ ; er erhielt ein Golddoppelsalz, welches sich bei Mischung concentrirter Lösungen von salzs. Caprylamin und Goldchlorid sogleich in gelben glänzenden Blättchen  $C_{16}H_{19}N, HCl + AuCl_3$  ausscheidet, in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist und noch unter  $100^\circ$  zu einer rothen Flüssigkeit schmilzt. — Bezüglich der Einwirkung von Natrium auf Chlorcapryl verweisen wir auf das im vorhergehenden Jahresbericht, S. 583 Mitgetheilte.

(1) Jahresber. f. 1854, 484 f.

Heintz (1) hat seine Untersuchungen über die Fette und die daraus darstellbaren Substanzen zusammengestellt; die Resultate dieser Untersuchungen sind in den früheren Theilen dieses Jahresberichts und in dem vorliegenden bereits besprochen.

Fette  
im  
Allgemeinen.

G. Wilson (2) hat eine kurze Mittheilung gemacht über die Zerlegung der neutralen Fette mittelst Wasserdampfs (3). Lässt man in der Hitze (je nach der Natur der Fette ist die zur Zerlegung nöthige Temperatur verschieden, die indess 300° nie übersteigt) in einem Destillationsapparat Wasserdampf zu einem Fett treten, so gehen Glycerin und freie fette Säuren über und bilden in der Vorlage gesonderte Schichten. Tilghman (4) hat einen Apparat beschrieben, in welchem die Fette durch Wasser bei erhöhter Temperatur unter hohem Druck zersetzt werden.

Berthelot (5) untersuchte die Veränderungen, welche neutrale Fette in Berührung mit der Luft erleiden; er wendete zu dieser Untersuchung hauptsächlich die künstlich dargestellten Verbindungen von Glycerin mit Säuren (6) an. In unvollständig verschlossenen Gefäßen wurden die künstlich dargestellten Olein-Arten im Laufe einiger Wochen sauer, ebenso die Valerin-Arten (unter Annahme des Geruchs nach Valeriansäure), Butyrin-Arten, Acetin-Arten und das Benzoicin. — Bei Versuchen, wo Fett mit reinem Sauerstoffgas zusammengebracht wurde, ergab sich Folgendes. Natürliches Olein absorbirte in 2½ Monaten im Dunkeln 6 pC. seines Gewichts an Sauerstoff, bei Gegenwart von Messingfeile oder Bleioxyd im Hellen 8 pC.; Oelsäureäther absorbirte im Dunkeln nur 1 pC. Sauerstoff,

(1) J. pr. Chem. LXVI, 1. — (2) London R. Soc. Proc. VII, 182; Phil. Mag. [4] IX, 235. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1850, 406. — (4) Pharm. J. Trans. XIV, 327; nach Bull. de la Soc. d'encouragement, Août 1855, 476 in Dingl. pol. J. CXXXVIII, 122. — (5) J. pharm. [3] XXVII, 96; J. pr. Chem. LXV, 309; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 570; Pharm. Centr. 1855, 323. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1853, 451 ff.; f. 1854, 448 ff.



Fette  
im  
Allgemeinen.

bei Gegenwart von Messingfeile etwas mehr. Die Valerian-Arten absorbirten während  $2\frac{1}{2}$  Monaten in feuchtem Sauerstoffgas nur sehr geringe Mengen des letzteren; bei Gegenwart von Messingfeile betrug die Menge des absorbirten Sauerstoffs 2 pC. vom Gewicht des künstlichen Fetts. Die Butyrin-Arten absorbirten in derselben Zeit in feuchtem Sauerstoff keine bemerkbare Menge desselben, auch nicht bei Gegenwart von Messingfeile oder Bleioxyd; ebenso verhielt sich der Buttersäureäther, obgleich auch dieser bei dem Aufbewahren sauer wird. Diacetin absorbirte in  $2\frac{1}{2}$  Monaten im Dunkeln 1 pC., bei Gegenwart von Messingfeile 5 pC. Sauerstoff; Essigsäureäther verhielt sich ebenso. Benzoycin, und ebenso Benzoësäureäther, absorbirte in derselben Zeit keine bemerkbare Menge Sauerstoff. Es können also einzelne Fettarten, wie auch die entsprechenden Aether, sauer werden, ohne dafs dies auf Oxydation beruht; die Feuchtigkeit der Luft scheint dieses Sauerwerden zu bedingen. — Wasser bewirkt bei erhöhter Temperatur eine Zerlegung der neutralen Fette. Wird 1,3 Grm. natürliches Olein mit 1 Grm. Wasser in ein Glasrohr eingeschmolzen während 6 Stunden auf 220 bis 225° erhitzt, so zerlegt es sich grösstentheils zu Oelsäure und Glycerin; derselbe Erfolg zeigte sich bei Versuchen mit Dibutyrin; aus Divalerin wurde bei 63 stündigem Erhitzen mit Wasser auf 100° etwas freie Valeriansäure gebildet.

Pelouze (1) untersuchte die Zerlegung der Oele durch die Substanzen, welche mit ihnen zusammen in Samenkörnern vorkommen. Werden ölhaltende Samen zerrieben, so dafs die Zellen zerbrechen und die in ihnen enthaltenen Substanzen zur Berührung gebracht werden, so

(1) Ann. ch. phys. [3] XLV, 319; Compt. rend. XL, 605; Instit. 1855, 107; J. pharm. [8] XXVII, 321; J. pr. Chem. LXV, 300; Dingl. pol. J. CXXXVI, 62; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 562; Pharm. Centr. 1855, 321; Chem. Gaz. 1855, 161.

zersetzt sich das Oel allmähig und fette Säuren (1) und Glycerin werden frei. Das aus solchen Samen sofort ausgepresste oder mittelst Aether ausgezogene Oel enthält keine freie Säure, aber das nach dem Zerstampfen längere Zeit aufbewahrte Samenmehl giebt Oel, welches erhebliche Mengen freier Säuren und Glycerin enthält. (Zerstampfte Nüsse gaben, bei 10 bis 25°, nach 5 Tagen ein Oel mit 9, nach 8 Tagen ein Oel mit 15 pC. freien fetten Säuren; das Oel aus Sesam enthielt nach 8 Tagen dargestellt 6 pC., nach 1 Monat dargestellt 17,5, nach 3 Monaten dargestellt 47,5 pC. freie Säuren; das Oel von Mohn zeigte ein ähnliches Verhalten; Oel von süßen Mandeln nach 3 Wochen dargestellt enthielt 3,5, Erdnufsöl nach 1 Monat 6,3, nach 3 Monaten 14 pC. freie Säure; Leinsamen und Rapssamen gaben nach 3 Wochen ein Oel mit 5 bis 6 pC. freier Säure.) Die Zersetzung des neutralen Oels scheint nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Menge des zerkleinerten Samens abhängig zu sein. Eine vollständige Zersetzung des Oels wurde nie beobachtet; die größte Menge freier Säuren (85 bis 90 pC.) fand sich in dem Oel von zerstoßenem Mohnsamen, welcher 4 Monate lang gestanden hatte. Die Prefskuchen, welche bei dem Auspressen ölhaltiger Samen erhalten werden, enthalten stets freie fette Säure, und nach längerer Aufbewahrung nur noch diese und kein neutrales Oel mehr. Wird das Mehl solcher Samen mit Wasser angerührt, so kommt die Masse nach einigen Tagen in Fäulniß, unter Entwicklung eines stinkenden ammoniakalischen Geruchs; die die Zersetzung des neutralen Oels einleitende Substanz (welche für sich darzustellen vergeblich versucht wurde) scheint hierbei zerstört zu werden, sofern unter diesen Umständen weniger

Fette  
im  
Allgemeinen.

(1) Pelouze will später mittheilen, wie er die mit neutralem Oel gemischten fetten Säuren quantitativ bestimmt; er macht darauf aufmerksam, daß die Gegenwart freier fatter Säuren die Löslichkeit der neutralen Oele in Alkohol sehr befördert.

Fette  
im  
Allgemeinen.

freie Säure entsteht, als im trocken aufbewahrten Samenmehl. — Pelouze bemerkt noch, daß der in Nüssen, Haselnüssen, süßen und bitteren Mandeln enthaltene Zucker mit dem Rohrzucker identisch ist (1), und daß diese Kerne keine Spur Glucose enthalten; der größte Theil des Zuckers bleibt bei dem Auspressen des Oels in dem Rückstand. — Bezüglich der Verseifung bespricht er, daß Kalkmilch dieselbe besser bewirke als Kali- oder Natronlösung, weil sich erstere mit dem Fett leichter mische, und daß die Verseifung bei dem Kochen der Mischung alkoholischer Lösungen von Fett und von Aetzkali augenblicklich vor sich geht. Er bespricht weiter, daß die Rückstände von der Reinigung des Oels mittelst Schwefelsäure nicht unreines Oel, sondern gepaarte Schwefelsäuren sind, und einige Folgerungen aus seiner Wahrnehmung der Zersetzung neutraler Oele durch die sie in den Samen begleitenden Pflanzenstoffe (z. B. daß sich in dem Leinsamenmehl und in der Mandelmilch bald freie fette Säuren bilden).

Chevreul (2) hat an frühere Wahrnehmungen, die er über das Freiwerden von Säuren aus neutralem Pflanzenfett und Vereinigung dieser Säuren mit unorganischen Basen machte, erinnert.

Pelouze (3) hat ferner die Verseifung der Fette durch Seifen untersucht. Veranlassung dazu bot die von Milly gemachte Wahrnehmung, daß zur Verseifung von 100 Th. Fett 4 Th. Kalk genügen, wenn man die Einwirkung des Kalks und Wassers auf das Fett bei hoher (einer Spannkraft des Wasserdampfs von 5 bis 6 Atmosphären entsprechenden) Temperatur während einiger Stunden vor sich gehen läßt. Pelouze fand, daß bei dreistündigem Er-

(1) Nach Pelouze enthalten süße Mandeln 10, Wallnüsse 12,5 und Haselnüsse 15 pC. Zucker. — (2) Compt. rend. XL, 611; Instit. 1855, 108; J. pharm. [3] XXVII, 328; J. pr. Chem. LXV, 807. — (3) Compt. rend. XLI, 978; Instit. 1855, 426; J. pharm. [8] XXIX, 91; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 422; Chem. Centr. 1856, 1.

hitzen von (durch Fällung einer Lösung von gewöhnlicher Seife mittelst Chlorcalcium erhaltener) Kalkseife mit einem gleichen Gewicht Wasser und 40 pC. Olivenöl in einem Papin'schen Topf auf 155 bis 165° das Oel vollständig zersetzt wird, indem das Wasser dann Glycerin enthält und das darin unlösliche Product nach dem Ausziehen mit verdünnter Säure nur freie fette Säuren liefert. Als Natronseife mit einem gleichen Gewicht Wasser und  $\frac{1}{2}$  ihres Gewichts an Olivenöl in derselben Weise erhitzt wurde, trat gleichfalls vollständige Zersetzung des Oels ein. Wasser für sich wirkt auf das Oel bei 165° noch nicht zersetzend ein. Pelouze ist der Ansicht, bei der letzteren Temperatur zerlege das Wasser die neutrale Seife in eine an Säure sehr reiche und eine sehr basische Verbindung, welche letztere dann auf eine neue Quantität des neutralen Fetts zersetzend einwirke; bei der Verseifung von Fett durch sehr wenig Basis träten alsdann verschiedene Phasen ein, Bildung neutraler Seife, Zersetzung derselben, Bildung einer neuen Menge neutraler Seife u. s. w., bis zuletzt alles Fett in eine Seife, die sehr überschüssige Säure enthält, verwandelt ist.

Fette  
im  
Allgemeinen.

Rowney (1) hat seine bereits im vorhergehenden Jahresbericht, S. 465, erwähnten Versuche über die Einwirkung des Ammoniaks auf Oele und Fette jetzt vollständiger mitgetheilt. Er mengte 1 Vol. der fetten Substanz, 2 Vol. Alkohol und 4 Vol. concentrirter wässriger Ammoniakflüssigkeit in einem Glasgefäß, welches durch das Gemenge zur Hälfte angefüllt wurde, und ließ es gut verschlossen längere Zeit unter wiederholtem Umschütteln an einem mäßig warmen Orte stehen. Nach einiger Zeit entstand eine an Menge stets zunehmende weißse feste Substanz, zu welcher allmählig fast die ganze Masse erstarrte. Dieses Product wurde durch Abfiltriren, Waschen mit Wasser, Aus-

Einwirkung  
von  
Ammoniak  
auf  
Oele u. Fette.

(1)\* Aus Edinb. R. Soc. Transactions XXI, Part 2 in Chem. Gaz. 1855, 361; J. pr. Chem. LXVII, 157.

Einwirkung von Ammoniak auf Oel u. Fette. pressen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt; die so erhaltenen Amidverbindungen sind rein weiss und verändern sich nicht an der Luft, aber wenn ihnen noch etwas harzartige Verunreinigung beigemischt ist, färben sie sich rasch gelb. Aus der alkoholischen Mutterlange, aus welcher diese Verbindungen auskrystallisirten, läßt sich noch eine erhebliche Menge derselben durch Zusatz von Wasser ausfällen; die von dem rohen Product getrennte ammoniakalische Flüssigkeit hinterläßt bei dem Verdunsten im Wasserbad eine dunkelgefärbte ölige oder harzartige Substanz nebst etwas von der Amidverbindung. Je nach der Natur des angewendeten Oels war die Zeit, in welcher sich die Amidverbindung bildete, und die Menge derselben wechselnd. Die erhaltenen Verbindungen wurden im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet analysirt. *Mandelöl* wird leicht angegriffen und giebt eine reichliche Menge eines in heissem Alkohol leicht löslichen, in warzenförmigen Massen krystallisirenden, bei 79 bis 81° schmelzenden und bei 78° erstarrenden Amids  $C_{10}H_{13}NO_2$ , welches nicht durch siedende Kalilösung, wohl aber unter Ammoniakentwicklung durch schmelzendes Kalihydrat zersetzt wird; aus der ammoniakalischen Flüssigkeit schied Salzsäure eine ölartige Substanz aus, deren Lösung in Ammoniak mit Chlorbaryum ein Salz von den Eigenschaften und der Zusammensetzung des öls. Baryts  $BaO$ ,  $C_{10}H_{13}O_2$  gab. *Elaidin*, aus Mandelöl mittelst salpetriger Säure dargestellt, giebt gleichfalls bald in reichlicher Menge ein (wie auch die folgenden Amidverbindungen) sich gegen Kalilösung ähnlich verhaltendes, aus der alkoholischen Lösung in farblosen glänzenden Krystallen sich ausscheidendes, bei 92 bis 94° schmelzendes und bei 91° erstarrendes Amid  $C_{18}H_{33}NO_2$ . Das bei Einwirkung von Ammoniak auf *Ricinöl* entstehende Ricinolamid wurde bereits durch Bouis (1) beschrieben; die davon getrennte ammoniakalische Flüssigkeit gab auf Zusatz von Salzsäure eine

(1) Jahresber. f. 1851, 445.

ölige Ausscheidung, aus deren ammoniakalischer Lösung Chlorbaryum ricinöls. Baryt  $\text{BaO}$ ,  $\text{C}_{30}\text{H}_{55}\text{O}_2$  fällt. *Palmin*, aus Ricinusöl mittelst salpetriger Säure erhalten, lieferte ein bei 91 bis 93° schmelzendes, bei 89° erstarrendes Amid von der Zusammensetzung  $\text{C}_{30}\text{H}_{55}\text{NO}_4$ . *Leinöl* wird, wie alle trocknenden Oele, nur schwierig durch Ammoniak angegriffen und liefert nur wenig Amid, welches von einer sich reichlich bildenden harzartigen Substanz nur schwierig zu reinigen ist, aus der alkoholischen Lösung in warzenförmigen Gruppen krystallisirt, bei 100° schmilzt und bei 97° erstarrt, und die Zusammensetzung  $\text{C}_{34}\text{H}_{55}\text{NO}_2$  ergab. Ein (bei 103° schmelzendes) ähnliches Amid von derselben Zusammensetzung lieferten das *Mohnöl* und (bei 100° schmelzendes) das *Crotonöl*. *Robbenthran* wird durch Ammoniak leicht angegriffen und giebt eine reichliche Menge einer bei 82° schmelzenden krystallinischen Verbindung von der Zusammensetzung des Oleinamids  $\text{C}_{36}\text{H}_{55}\text{NO}_2$ . *Leberthran* wird nur schwierig durch Ammoniak angegriffen; er gab eine geringe Menge einer bei 93° schmelzenden, bei 91° erstarrenden Amidverbindung mit 75,7 pC. Kohlenstoff, 13,0 Wasserstoff und 4,3 Stickstoff. Rowney betrachtet die aus Leinöl, Mohnöl und Crotonöl erhaltenen Verbindungen als Margaramid; aus Mandelöl und Robbenthran wird Oleinamid, aus Ricinusöl Ricinolamid erhalten; das aus Elaidin sich bildende Amid ist mit dem aus Mandelöl, das aus Palmin sich bildende mit dem aus Ricinusöl entstehenden isomer.

Einwirkung  
von  
Ammoniak  
auf  
Oele u. Fette.

Die von Girard (1) durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine alkoholische, mit Ammoniak gesättigte Lösung von Pikrinsäure erhaltene Pikraminsäure  $\text{C}_{12}\text{H}_5(\text{NO}_4)_2\text{NO}_2$  zeigt grosse Aehnlichkeit mit der Säure, welche Wöhler (2) vor längerer Zeit durch Einwirkung von schwefels. Eisenoxydul auf wässrige Pikrinsäure bei Gegenwart einer alka-

Pikrinsäure;  
Pikramin-  
säure.

(1) Jahresber. f. 1858, 459. — (2) Pogg. Ann. XIII, 448; Berzelius' Jahresber. IX, 245.

Pikramin-  
säure.

lischen Erde erhalten hatte und die von Berzelius (1) als Hämatinsalpetersäure bezeichnet worden war. Gerhard (2) hatte die Vermuthung ausgesprochen, die Hämatinsalpetersäure möge unreine Pikraminsäure sein.

Bestimmter erwiesen wurde die Identität beider Säuren durch E. Pugh (3). Nach Wöhler's Verfahren wurden: 1 Th. Pikrinsäure und 7 Th. schwefels. Eisenoxyduls in warmem Wasser gelöst, die Lösung während einer Stunde gelinde erwärmt, dann eine heisse concentrirte Lösung von Aetzbaryt so lange zugefügt bis die Flüssigkeit tief-blutroth geworden war, die Flüssigkeit gekocht, heiss filtrirt, das Filtrat mit überschüssigem essigs. Bleioxyd unter Zusatz von Ammoniak gefällt, der amorphe rothbraune Niederschlag von hämatinsalpeters. Bleioxyd (der in heissem Wasser etwas löslich war und sich bei dem Erkalten dieser Lösung in büschelförmigen Krystallgruppen ausschied) mittelst Schwefelwasserstoffs zersetzt und die blutrothe Flüssigkeit von dem Schwefelblei heiss abfiltrirt; aus dem concentrirten Filtrat schied sich unreine Hämatinsalpetersäure ab (bei längerem Kochen ihrer wässerigen Lösung wurde dieselbe unter Ausscheidung eines dunkelbraunen Körpers zersetzt), welche durch wiederholtes Auflösen in warmem wässerigem kohlens. Ammoniak und Ausscheiden mittelst Essigsäure gereinigt wurde. Die auf diese Art in reinen Krystallen erhaltene Säure ergab die Eigenschaften der Pikraminsäure, ihr Silbersalz die Zusammensetzung  $\text{AgO}$ ,  $\text{C}_{11}\text{H}_5(\text{NO}_4)_2\text{NO}$ ; ihre Entstehung erklärt sich nach der Gleichung:



Eisen- und Zinnchlorür wirken in derselben Weise wie schwefels. Eisenoxydul auf die Pikrinsäure ein; auch bei dem Kochen von wässriger Pikrinsäure mit Zink entsteht

(1) Lehrb. d. Chem., 5. Aufl., IV, 675. — (2) *Traité de chimie organique* III, 46. — (3) *Ann. Ch. Pharm.* XCVI, 88; *J. pr. Chem.* LXV, 362.

ein ähnliches Reductionsproduct, neben einer großen Menge einer dunkelbraunen Substanz (1). Unter allen Methoden zur Darstellung der Pikraminsäure erwies sich indessen die von Girard angegebene als die beste. — Bei Einwirkung eines sehr großen Ueberschusses von schwefels. Eisenoxydul auf Pikrinsäure und nachheriger Behandlung mit einem Alkali wurde ein farbloses Filtrat erhalten, das auf Zusatz einer Säure eine tiefblaue, bei dem Kochen oder an der Luft allmählig purpur, gelb und schmutzigbraun werdende Färbung annahm; Pugh glaubt, daß dieses Verhalten als Reaction auf kleine Mengen Pikrinsäure Anwendung finden könne.

Pikramin-  
säure.

Auch A. Girard (2) hat die Identität der s. g. Hämatinsalpetersäure mit der Pikraminsäure dargethan, und zwar vermied er zur Darstellung der ersteren die Anwendung von Schwefelwasserstoff, da dieser auch mit unveränderter Pikrinsäure Pikraminsäure hätte bilden können. Nach seinen Versuchen ändert sich eine Mischung der Lösungen von Pikrinsäure und von schwefels. Eisenoxydul bei dem Kochen nicht, aber bei Zusatz eines Alkalis färbt sich die Flüssigkeit alsbald intensiv roth und es bildet sich viel Eisenoxyd; nach dem Abfiltriren der ammoniakalischen Flüssigkeit und Concentriren derselben läßt sich durch Zusatz von überschüssiger Essigsäure die Pikraminsäure sofort in deutlichen Krystallen erhalten, für welche die Zusammensetzung  $C_{12}H_5(NO_4)_2NO$  nachgewiesen wurde. Auch mittelst essigs. Eisenoxyduls, Schwefelalkalimetallen, Wasserstoffs im Entstehungszustand, Zinn- und Kupferchlorürs liefs sich die Umwandlung von Pikrinsäure in Pikraminsäure ausführen. Es gelang in keiner Weise, durch Reductionsmittel mehr als 1 Aeq. Untersalpetersäure in der Pikrinsäure zu zerstören.

(1) Kupferoxydul scheint nach Pugh's Versuchen auf die Pikrinsäure nicht reducirend einzuwirken. — (2) Compt. rend. XLII, 59; im Auss. Chem. Centr. 1856, 174; J. pr. Chem. LXVII, 507.



## Hippursäure.

J. Löwe (1) empfiehlt zur Darstellung der Hippursäure, den frischen Pferdeharn mit überschüssigem schwefels. Zinkoxyd zu versetzen, die Flüssigkeit sammt dem entstehenden Niederschlag auf  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{3}$  des anfänglichen Volums einzudampfen, rasch zu filtriren und den Rückstand mit etwas heissem Wasser auszuwaschen, und das im Filtrat enthaltene hippurs. Zinkoxyd mittelst verdünnter Salz- oder Schwefelsäure zu zersetzen, wo sich die Hippursäure als weißer Brei ausscheidet; sie wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, zwischen Fließpapier ausgepresst und umkrystallisirt. Um die aus dem Harn durch Salzsäure ausgeschiedene bräunliche Hippursäure zu reinigen, empfiehlt Löwe, sie in überschüssigem Wasser gelöst längere Zeit mit fein zertheiltem Zink zu kochen, wenn die Einwirkung auf das Zink schwach geworden ist der siedenden Flüssigkeit etwas frisch ausgeglühte Thierkohle zuzusetzen, und das Filtrat in verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure laufen zu lassen, wo sich die Hippursäure in weißen Krystallen ausscheidet. Bei größeren Mengen zu reinigender Säure neutralisirt er dieselbe in möglichst wenig Wasser gelöst mit kohlens. Natron, setzt einen kleinen Ueberschuß von schwefels. Zinkoxyd hinzu, kocht kurze Zeit mit Thierkohle, und filtrirt die Flüssigkeit in verdünnte Salzsäure. — Wässerige Hippursäure löst nach Löwe (2) bei dem Kochen das Zink unter Wasserstoffentwicklung, und nach längerem Kochen erstarrt die Flüssigkeit bei dem Erkalten zu einem weißen krystallinischen Brei desselben Salzes, welches sich auch nach der Mischung mäßig concentrirter Lösungen eines hippurs. Salzes und von schwefels. Zinkoxyd oder Chlorzink krystallinisch abscheidet. Dieses Salz, lufttrocken  $\text{ZnO}$ ,  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NO}_5 + 5\text{HO}$  (das Wasser entweicht bei  $100^\circ$ , langsamer schon über Schwefelsäure), krystallisirt aus der erkaltenden wässerigen Lösung in sternförmig gruppirten

(1) J. pr. Chem. LXV, 372; im Auss. Pharm. Centr. 1855, 616. —

(2) J. pr. Chem. LXV, 369; im Auss. Pharm. Centr. 1855, 617.

Blättchen; 1 Th. wasserfreien Salzes löst sich in 53,2 Th. Wasser von 17,5°, in etwa 4 Th. Wasser von 100°, in 60,5 Th. Weingeist (von 0,82 spec. Gew.) von 17,5°; in Aether ist es fast unlöslich.

A. Cahours und A. W. Hofmann (1) haben die Organische Basen. Phosphorhaltige Basen. schon von P. Thénard (2) ihrer Existenz und Bildung nach angedeuteten phosphorhaltigen organischen Basen einer näheren Untersuchung unterworfen und theilen hierüber vorläufig Folgendes mit. Behandelt man Phosphornatrium (durch directe Vereinigung beider Elemente leicht zu erhalten) mit Jodmethyl in der Wärme, so bilden sich unter heftiger Einwirkung entzündliche und explosive Producte, neben complexeren, deren Trennung nur schwierig gelingt. Es bilden sich so die Verbindungen:  $P(C_2H_5)_2$ , dem Kakodyl entsprechend,  $P(C_2H_5)_3$ , dem Stibäthyl und Triäthylamin entsprechend, und  $P(C_2H_5)_4J$ , eine dem Jodteträthylammonium entsprechende, schön krystallisirte Verbindung. Da auf diesem wenig sicheren Wege nur Gemenge erhalten wurden, deren Scheidung zu schwierig ist, so versuchten Cahours u. Hofmann mit Erfolg, die vorstehenden Verbindungen durch Wechselersetzung von Phosphorchlorür,  $PCl_3$ , mit Zinkmethyl, Zinkäthyl oder Zinkamyl hervorzubringen. Leitet man durch eine Uförmige Röhre, worin sich eine dieser Verbindungen in einer Atmosphäre von Kohlensäure befindet, die Dämpfe von Phosphorchlorür, so erhält man unter starker Erhitzung der Masse eine klebrige, beim Erkalten vollkommen erstarrende Verbindung von Chlorzink mit Triphosphomethylamin, Triphosphäthylamin, oder mit Triphosphamylamin, nach der Gleichung :

(1) Compt. rend. XLI, 831; Instit. 1855, 415; Arch. ph. nat. XXX, 344; J. pr. Chem. LXVIII, 48; Pharm. Centr. 1855, 884. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 845.

Phosphorhaltige Basen.  $\text{PCl}_3 + 3(\text{C}_n\text{H}_{n+1}, \text{Zn}) = 3\text{ClZn} + \text{P}(\text{C}_n\text{H}_{n+1})_3$ . Destillirt man diese Verbindungen mit einem Ueberschuß von concentrirter Kalilauge, so entstehen Chlorkalium und Zinkoxydkali, während flüchtige Oele übergehen von eigenthümlichem, dem der arsenhaltigen Basen ähnlichem Geruch und ausgesprochenen alkalischen Eigenschaften. Es sind die oben genannten Basen. Sie bilden mit Säuren krystallisirbare, sehr leicht lösliche Salze, und ihre Platindoppelsalze sind orangegelb, leichtlöslich und krystallisirbar.

Mit Jodmethyl bildet das Triphosphomethylamin unter starker Erhitzung eine feste, in Alkohol leicht lösliche und daraus in langen weissen Nadeln krystallisirende Verbindung von der Formel  $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , J; also Jodtetraphosphomethylammonium. Jodäthyl wirkt ebenso, obwohl weniger energisch. Die entstehende Verbindung,  $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $(\text{C}_4\text{H}_9)\text{J}$ , ist isomorph mit der vorhergehenden. Mit Jodamyl erhält man  $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $(\text{C}_{10}\text{H}_{11})\text{J}$ . Aus Triphosphäthylamin und Triphosphamylamin wurden in gleicher Weise die Verbindungen:



dargestellt. Alle diese Jodüre werden durch Silberoxyd leicht zersetzt, unter Bildung von Jodsilber und von stark alkalischen, die stärksten Säuren vollkommen neutralisirenden, sehr leicht löslichen Oxyden, deren salzsaure Salze krystallisiren und mit Platinchlorid schöne Verbindungen erzeugen. Behandelt man die Jodverbindungen mit salpeters., schwefels. Silberoxyd u. s. w., so erhält man die entsprechenden Salze der Phosphorbasen. — Mit Arsenchlorür und Zinkmethyl oder Zinkäthyl entstehen in gleicher Weise Chlorzink und Triarsenmethylamin, Triarsenäthylamin u. s. w. Chlorwismuth scheint sich ähnlich zu verhalten, aber mit weniger ausgesprochenen Resultaten.

A. H. Church (1) gab an, daß, wie die Verbindung aus Phenol und Ammoniak (carbols. Ammoniak) bei dem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren Anilin und Wasser giebt, Aethyloxyd-Ammoniumoxyd (erhalten durch die Einwirkung von schwefels. Ammoniak auf die aus Alkohol und Kalium entstehende Verbindung  $C_4H_5KO_2$ ) unter denselben Umständen Aethylamin und Wasser gebe ( $C_4H_5, NH_4, O_2 = C_4H_5N + 2HO$ ). S. s. zusammengesetzte Ammoniake und Verbindungen derselben.

Weltzien (2) theilte mit, daß das Doppelsalz von salzs. Aethylamin und Platinchlorid (*Aethylammonium-Platinchlorid*) nach der Bestimmung von Schabus nicht regulär krystallisirt, sondern in Rhomboëdern, deren Winkel indessen von denen des Würfels nur wenig verschieden sind (3). Die Krystalle zeigen  $R \cdot O R \cdot \infty R$  (letzteres Prisma tritt meistens hemiëdrisch, die abwechselnden Seitenecken von  $R$  abstumpfend, auf) und sind ausgezeichnet spaltbar parallel  $OP$ ; es ist die Neigung  $R : R$  in den Endkanten  $= 90^\circ 54'$ ,  $OR : R = 125^\circ 54'$ ; Länge der Hauptaxe  $= 1,1964$ . Weltzien giebt ferner an, daß J. Müller, wie A. W. Hofmann (4), die Krystallform des *Teträthylammonium-Platinchlorids* regulär fand (Combinationen von Würfel und Octaëder;  $O : \infty O \infty$  beobachtet  $= 125^\circ 15'$ ). Schabus (5) betrachtet indess in einer Abhandlung, in welcher er aufer der eben erwähnten Bestimmung die Resultate seiner Messungen an noch anderen krystallisirten Verbindungen der Aethylamine mittheilt, es noch als unentschieden, ob das Teträthylammonium-Platinchlorid regulär oder quadratisch, mit den Flächen  $\infty P \infty \cdot OP \cdot P$ , krystallisire; die Flächen der Krystalle waren zu uneben, als daß sich die Frage mit Bestimmtheit hätte entscheiden lassen; im Mittel fand Schabus, unter Voraussetzung quadratischer Krystallform,  $OP : P = 124^\circ 28'$ , wonach für  $P$  die Neigung der Flächen

(1) Phil. Mag. [4] X, 48; J. pr. Chem. LXVII, 48. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 272. — (3) Vgl. S. 16 f. dieses Jahresberichts. — (4) Jahresber. f. 1851, 486. — (5) Wien. Acad. Ber. XV, 200.

S. s. zusammen-  
gesetzte  
Ammoniak-  
und Verbin-  
dungen der-  
selben.

in den Endkanten =  $108^{\circ}40'$  und die Länge der Hauptaxe = 1,0301 wäre. Die Krystalle des Doppelsalzes von salzs. Diäthylamin und Platinchlorid (*Diäthylammonium - Platinchlorids*) fand Schabus monoklinometrisch (1), mit den Flächen  $OP \cdot \infty P \cdot \infty + P \cdot - P$  und untergeordnet  $\infty P \frac{1}{2}$  und  $\infty P 2$ ; er bestimmte das Verhältniß der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale =  $1 : 1,0692 : 0,8195$ , den Winkel der beiden ersteren Axen =  $85^{\circ}40'$ ; es ist im klinodiagonalen Hauptschnitt  $+P : +P = 98^{\circ}48'$ ,  $OP : +P = 121^{\circ}14'$ ,  $OP : -P = 124^{\circ}53'$ ,  $\infty P \cdot \infty : +P = 118^{\circ}38'$ ,  $\infty P \cdot \infty : -P = 122^{\circ}50'$ .

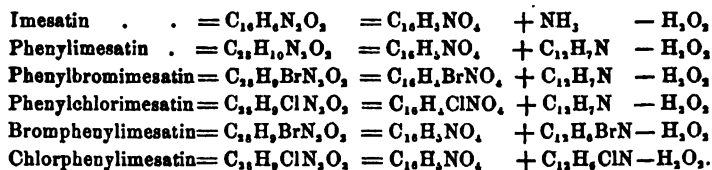
Die Krystalle des *Tetramethylammonium-Pentajodids* (2) fand Schabus monoklinometrisch; er deutete die Flächen :  $\infty P \cdot (\infty P \cdot \infty) \cdot OP \cdot +P \cdot +2P \cdot -P$ , und bestimmte das Verhältniß der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale =  $1 : 1,506 : 1,526$ , den Winkel der beiden ersteren Axen =  $72^{\circ}20,5'$ , die Neigung  $\infty P : \infty P$  im klinodiagonalen Hauptschnitt =  $93^{\circ}32'$ ,  $+P : +P$  daselbst =  $117^{\circ}0'$ ,  $OP : +P = 131^{\circ}56'$ ,  $OP : -P = 143^{\circ}30'$ .

Anilin.

R. Piria (3) hat beobachtet, daß vollkommen reines oxals. Anilin auf 160 bis  $180^{\circ}$  und noch höher im Oelbade erhitzt werden kann, ohne zu schmelzen und ohne daß hierbei, wie es von Gerhardt (4) angegeben ist, Formanilid entsteht. Der vollkommen weiße und krystallinische Rückstand ist nichts als Oxanilid. Weniger reines oxals. Anilin schmilzt dagegen und liefert, ganz wie Gerhardt beobachtete, eine durch Alkohol leicht zu trennende Mischung von Oxanilid und Formanilid. Von letzterem bildet sich um so mehr, je unreiner das angewendete Salz ist.

(1) Vgl. die Bestimmung von J. Müller (Jahresber. f. 1854, 481), welcher Krystalle mit (wenigstens theilweise) anderen Flächen anders stellte, die Flächen anders deutete und deshalb das Axenverhältniß anders ausdrückte. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1854, 481 f. Ueber das optische Verhalten der Krystalle vgl. Haidinger in Wien. Acad. Ber. XV, 202. — (3) Cimento II, 305; Instit. 1856, 224. — (4) Traité de chim. organ. III, 89.

A. Engelhardt (1) hat die dem Imesatin von Laurent entsprechenden Verbindungen der Anilinreihe durch Einwirkung von Anilin, Bromanilin und Chloranilin auf Isatin, Bromisatin und Chlorisatin dargestellt. Sie entstehen in gleicher Weise wie ersteres durch Behandlung äquivalenter Mengen von Anilin oder seiner substituirten Modificationen mit weingeistigen Lösungen der genannten Körper in der Siedehitze; beim Erkalten krystallisiren sie heraus.



Diese Verbindungen krystallisiren meistens in gelben oder orangegelben Nadeln, sind in Wasser unlöslich oder schwerlöslich, in heissem Weingeist leichtlöslich. Durch Behandeln mit Säuren in der Siedehitze zerfallen sie unter Abscheidung von Isatin (Brom- oder Chlorisatin) und Bildung eines gelöst bleibenden Anilinsalzes; mit Alkalien erzeugen sie isatins. (brom- oder chlorisatins.) Kali, unter Abscheidung von Anilin (Brom- oder Chloranilin).

Mit Nitranilin und Tribromanilin bildet das Isatin keine entsprechenden Körper. — Durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Nitranilin und Chloranilin erhielt Engelhardt das dem Phenylbenzamid entsprechende Nitrophenylbenzamid und Chlorphenylbenzamid. Das aus heissem Weingeist krystallisirende Nitrophenylbenzamid,  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6 = \left. \begin{matrix} \text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2 \\ \text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NO}_2)_2 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{N}$ , bildet perlmutterglänzende Tafeln; das Chlor-

phenylbenzamid  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{ClNO}_2 = \left. \begin{matrix} \text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2 \\ \text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{N}$  ist ebenfalls

(1) Petersb. Acad. Bull. XIII, 357. 379; J. pr. Chem. LXV, 260. 265; Pharm. Centr. 1855, 356. 461.

aus Weingeist in durchsichtigen, sechseitigen Tafeln krystallisierbar.

Nitranilin  
und Paranitranilin.

In dem Jahresbericht für 1854, S. 401 wurde schon erwähnt, daß das von Arppe durch Einwirkung kochender Lösung von kohlen. Alkalien auf Pyrotartronitril oder Pyrotartronitrilsäure erhaltene Nitranilin mit dem Nitranilin von Muspratt und Hofmann zwar gleich zusammengesetzt, aber doch in mehreren Punkten verschieden sei. Arppe (1) macht jetzt nähere Angaben über die Eigenschaften und das Verhalten beider Körper, und schlägt, gestützt auf ihre Verschiedenheit, für die Muspratt-Hofmann'sche Base den Namen *Paranitranilin* vor, während er für die von ihm selbst dargestellte die Bezeichnung *Nitranilin* beibehält.

Das *Paranitranilin* bildet ausgezeichnet schöne, gelbe, stark glänzende, abgeplattete, lange nadelförmige Krystalle; es schmilzt bei 108° und verflüchtigt sich bei derselben Temperatur unter Bildung gelber glänzender Blättchen, die unter dem Mikroskop als rhombische Tafeln von 51° und 129° erscheinen, an welchen der eine spitze Winkel entweder gerade abgeschnitten oder zweiflächig zugespitzt ist, wogegen die beiden stumpfen Winkel bald schief abgestumpft, bald unverändert vorkommen. Oft vereinigen sich diese Individuen zu Zwillingen. Aus wässerigen Lösungen erhält man Blättchen, die an dem einen Ende gerade abgestumpft, an dem anderen durch zwei Flächen zugespitzt sind, welche unter 98° gegen einander und unter 131° gegen die angrenzenden Flächen sich neigen. Aus Alkohol erhält man kleine keilförmige vierseitige Blättchen, an welchen zwei Seiten wieder 98° mit einander machen, die zwei andern aber in einen sehr scharfen Winkel auslaufen. Zur Lösung in Wasser bedarf das Paranitranilin bei 18°,5 die 600fache Menge; in kochendem Wasser wie in Alkohol

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 357; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 805; Ann. ch. phys. [8] XLIV, 856.

und in Aether ist es viel leichter löslich. Die farblose Lösung in Salzsäure setzt verlängerte rhombische Tafeln von  $120^\circ$  und  $60^\circ$  ab, welche sich an der Luft nicht verändern, aber von Wasser grösstentheils unter Abscheidung der Base zersetzt werden. Das schwefels. Salz bildet glänzende mikroskopische rhombische Tafeln; das salpeters. Salz ist ein in der Säure schwer lösliches, in Wasser leicht lösliches Krystallpulver; das weins. giebt mit Wasser eine gelbe Auflösung, woraus rechtwinkelige Tafeln anschliessen. Salzs. Paranitranilin giebt mit Gerbsäure und etwas Kali einen reichlichen flockigen Niederschlag.

Nitranilin  
und? Para-  
nitranilin.

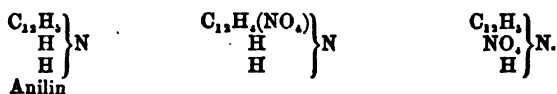
Das *Nitranilin* (dessen Bildung sehr beschleunigt wird, wenn man dem kohlens. Natron, das zur Zersetzung des Pyrotartrinitranils dient, etwas ätzendes Natron zufügt) schieft beim langsamen Erkalten einer wässerigen Auflösung in langen Nadeln an; bei rascher Abkühlung erhält man sehr kleine tafelförmige oder nadelförmige Krystalle von  $69^\circ$  und  $111^\circ$ , an welchen jedoch der spitze Winkel so abgestumpft ist, dass eine sechseitige Tafel von  $111^\circ$  und  $138^\circ$  entsteht. Aus Alkohol scheiden sich dagegen neben diesen sechseitigen auch die rhombischen Tafeln unverändert ab; aus Aether erhält man theils Tafeln, theils haarfeine Nadeln, aus kohlens. Natron Tafeln von  $55^\circ$  und  $125^\circ$ ; bei der Sublimation werden theils Nadeln, theils unregelmässige Blättchen gewonnen. Der Schmelzpunkt des Nitranilins liegt bei  $141^\circ$ ; es sublimirt ungefähr bei derselben Temperatur. Es ist leichtlöslich in Alkohol und in Aether, erfordert aber 45 Th. kochendes und 1250 Th. Wasser von  $18^\circ,5$  zur Lösung. Das Nitranilin giebt mit heisser Salzsäure eine gelbe, oder, falls die Säure in grossem Ueberschuss ist, eine farblose Auflösung, woraus farblose, ziemlich grosse tafelförmige Krystalle anschliessen. Die einfachsten Formen sind vierseitige Tafeln von  $95^\circ$  und  $85^\circ$ , oder  $65^\circ$  und  $115^\circ$ ; durch Combination derselben entstehen sechseitige oder achteitige Tafeln. Das Salz wird sowohl beim Erwärmen wie durch Wasser zersetzt; Alkalien fallen daraus



Nitranilin  
und Para-  
nitranilin.

krystallinisches Nitranilin, im Ueberschufs löslich. Seine Formel ist  $C_{12}H_6N_2O_4$ , HCl; das Platindoppelsalz,  $C_{12}H_6N_2O_4$ , HCl,  $PtCl_2$ , wird beim Auswaschen mit Aether und Alkohol unter Rücklassung einer schwerer löslichen gelben Verbindung zersetzt, für welche Arppe nach der Platinbestimmung die Formel  $C_{12}H_6N_2O_4$ , HCl,  $2PtCl_2$  annimmt. Schwefels. Nitranilin,  $C_{12}H_6N_2O_4$ ,  $2(HO, SO_3)$  bildet grofse glänzende, an der Luft unveränderliche Blätter, welche von Wasser zersetzt werden; das salpeters. Salz krystallisirt in glänzenden, einige Linien langen, rechtwinkelig abgeschnittenen Nadeln; das oxals. Salz ist schwerlöslich; das weins. bildet gelbe Nadeln, durch Kali nicht fällbar; Gerbsäure verhält sich ähnlich wie gegen Paranitranilin. — Die beiden Basen unterscheiden sich demnach besonders durch ihren Schmelzpunkt, ihre Krystallisations- und Löslichkeitsverhältnisse; ausserdem sind die schwefels., salpeters. und weins. Salze von einander verschieden. Das Paranitranilin schmeckt brennend süfs, das Nitranilin ist fast geschmacklos; die Lösungen des ersteren sind fast orangegeb, die des letzteren hellgelb.

A. Wurtz (1) deutet an, dafs die Verschiedenheiten beider Körper abhängig sein könnten von einer in nachstehenden Formeln ausgedrückten Verschiedenheit der Constitution :



Arppe (2) hat ferner, bei genauerer Verfolgung der Einwirkung von Schwefelammonium auf Dinitrobenzol zum Zweck der Darstellung des Paranitranilins, die nachstehenden Beobachtungen gemacht. Aus einer alkoholischen, mit Ammoniak gesättigten Lösung des Dinitrobenzols scheiden sich beim Einleiten des Schwefelwasserstoffs, wenn das Ammoniak nahezu gesättigt ist, krystallinische Schuppen ab,

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 359. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 113; im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 127; Pharm. Centr. 1855, 928.

die nach dem Auswaschen mit Alkohol ganz weiß sind und aus wasserfreiem unterschweflgs. Ammoniumoxyd,  $\text{NH}_4\text{O}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3$ , bestehen. Verdampft man die von den Krystallen abfiltrirte, roth gefärbte Auflösung, so scheidet sich viel Schwefel ab. Wird die Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt und verdampft, so erhält man einen schwefelgelben krystallinischen Niederschlag, der eine schwach basische organische Schwefelverbindung enthält; sie löst sich nämlich, wiewohl schwierig, in Salzsäure und wird von Alkalien wieder gefällt. Durch wiederholte Behandlung desselben mit Schwefelkohlenstoff entzieht man ihm den freien Schwefel, wo ein gelbes Pulver ungelöst bleibt, das sich nur in concentrirter Schwefelsäure mit gelblicher Farbe auflöst. Die Analyse desselben führte zu keiner Formel; der Schwefelgehalt wurde zu 51 pC. gefunden. Behandelt man dagegen eine mit Ammoniak gesättigte Auflösung von Paranitranilin mit Schwefelwasserstoff, so scheidet sich allmählig unterschweflgs. Ammoniak aus und beim Verdampfen der Lösung fällt ein gelber Körper nieder, der, nach der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff, mit warmem Alkohol von einer harzigen Substanz und mit Wasser von unterschweflgs. Ammoniak befreit wurde. Arppe nennt diesen Körper *Nithialin* und berechnet für seine Zusammensetzung (nach einer Analyse, welche 40,27 pC. Kohle, 4,34 pC. Wasserstoff und 35,45 pC. Schwefel ergab) die Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_4\text{O}$ , die noch der Bestätigung bedarf. Das Nithialin ist ein gelbes, glanzloses, amorphes Pulver, erst gegen  $200^\circ$  zersetzbar, in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform fast ganz unlöslich. Auch in Säuren ist dasselbe sehr schwer löslich, nur Schwefelsäure löst gröfsere Mengen davon; die Auflösung wird durch Wasser und vollständiger durch Alkalien zerlegt. Platinchlorid erzeugt damit einen rothbraunen Niederschlag. Alkalien lösen den Körper beim Kochen unter Zersetzung auf. — Aus Nitranilin, sowie aus Nitroverbindungen des Naphtalins konnte Arppe keine dem Nithialin entsprechende Verbindung erhalten.

Azobenzol.  
Benzidin.

Wenn man bei dem von Béchamp (1) angegebenen Verfahren zur Darstellung des Anilins auf 1 Th. Nitrobenzol 3 Th. Eisen und 1 Th. Essigsäure (statt  $1\frac{1}{2}$  Th. Eisen und 1 Th. Essigsäure) nimmt, so erstarrt, wie A. Noble (2) bei auf Hofmann's Veranlassung angestellten Versuchen fand, die zuletzt übergehende, etwa ein Drittel des Ganzen betragende Portion des Destillats in der Vorlage. Durch Waschen mit Salzsäure von anhängendem Anilin befreit und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, wird die feste Masse in rothgelben, unter  $100^{\circ}$  schmelzbaren Krystallen erhalten. Sie besitzen alle Eigenschaften des Azobenzols,  $C_{12}H_9N$ ; auch ergab die Analyse dessen Zusammensetzung. Man erhält diesen Körper auf diese Weise so leicht rein, daß dieselbe der Zersetzung des Nitrobenzols durch alkoholische Kalilauge weit vorzuziehen ist. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak in alkoholischer Lösung wurde das so erhaltene Azobenzol in Benzidin verwandelt, dessen Platindoppelsalz Noble nach der Formel  $C_{12}H_8N, HCl, PtCl_2$  zusammengesetzt fand. Erwärmt man das Benzidin in gasförmiger salpetriger Säure, wie man sie durch Einwirkung von Salpetersäure auf Stärkmehl erhält, so verwandelt es sich, unter heftiger Einwirkung und orangerother Färbung, wieder in Azobenzol.

Cymidin.

J. Barlow (3) hat das Nitrocymol und nach dem Béchamp'schen Verfahren auch das Cymidin  $C_{10}H_{11}N$  dargestellt. Wenn man das Cymol und die Salpetersäure, ehe sie gemischt werden, sorgfältig in einem Gemisch von Eis und Salz abkühlt und dann das kalte Cymol mit einer

(1) Jahresber. f. 1854, 600. — (2) Chem. Soc. Qu. J. VIII, 292; Phil. Mag. [4] X, 462; Chem. Gaz. 1855, 318; Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 253; J. pr. Chem. LXVII, 181. 505; Chem. Centr. 1856, 25; Instit. 1856, 162. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 245; Anzeige der Resultate Phil. Mag. [4] X, 454; Chem. Gaz. 1855, 319; J. pr. Chem. LXVI, 341; Chem. Centr. 1856, 48; Instit. 1856, 163.

Pipette tropfenweise der Salpetersäure zusetzt, so wird die Mischung anfangs braun, dann grün und nimmt zuletzt die Consistenz von Sahne an. Durch Waschen mit Wasser und zuletzt mit verdünntem kohlens. Natron erhält man daraus das Nitrocymol als röthlichbraune, ölige Flüssigkeit von größerem spec. Gew. als Wasser, in welchem es, ohne gelöst zu werden, untersinkt. Es scheint an der Luft keine Zersetzung zu erleiden, liefert aber bei der Destillation mit Wasser ein neutrales, auf Wasser schwimmendes, vom Nitrocymol verschiedenes Oel. Der Siedepunct des Nitrocymols war nicht bestimmbar, eben so wenig liefs es sich in einem für die Analyse geeigneten Zustande erhalten; aus seinen Zersetzungsproducten ergiebt sich aber mit Sicherheit die Formel  $C_{20}H_{13}NO_4$ . Durch Destillation des Nitrocymols mit Eisenfeile, welche mit Essigsäure zu einem dicken Brei gemischt war, wurde ein sehr zusammengesetztes Product erhalten. Ein grofser Theil des Destillats war unlöslich in Salzsäure. Aus dem in Salzsäure löslichen Theil wurde durch Natron das Cymidin abgeschieden, welches nach dem Schütteln mit Aether und Verdampfen der ätherischen Lösung als braunes Oel abgeschieden wurde, das nur in einer Atmosphäre von Wasserstoff ohne Verharzung destillirt werden konnte. Das spec. Gew. des Cymidins ist geringer, als das des Wassers; sein Siedepunct liegt ungefähr bei  $250^{\circ}$  C.; es ist gelb, ohne Geruch und ohne Wirkung auf Lackmuspapier; es ist etwas löslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und in Aether. Das Platindoppelsalz,  $C_{20}H_{13}N$ ,  $HCl$ ,  $PtCl_2$ , ist gelb, wenig in Wasser, mehr in Alkohol und leichter in Aether löslich. Das salzs. Cymidin,  $C_{20}H_{13}N$ ,  $HCl$ , bildet sich beim Zumischen von starker Salzsäure zu der Base als ölige Schichte, die beim Schütteln oder Verdampfen krystallisirt. Gleich den Anilinsalzen färbt es das Fichtenholz gelb, es zeigt aber keine Reaction mit unterchlorigs. Kalk. Seine Lösung färbt die Haut roth. — Das schwefels. und das oxala. Cymidin ist weifs, krystallinisch, in Wasser löslich; das

**Cymidin.** Golddoppelsalz gelb, krystallinisch, wenig löslich in Wasser. Jod wirkt nicht, Brom nur schwach auf Cymidin ein. Die durch Zusammenbringen von Chlorcyan mit Cymidin entstehende Masse liefert nach dem Auskochen mit Wasser auf Zusatz von Natron einen Niederschlag, welcher die Gegenwart einer neuen, wahrscheinlich dem Melanilin analogen Base anzeigte, Chlorbenzoyl liefert mit Cymidin kleine Krystalle, wahrscheinlich Benzoylcymidin. Salpetersäure wirkt heftig auf Cymidin ein, beim Zusatz von Natron scheidet sich aus der Lösung eine halbfeste Substanz aus. — Die bei der Bildung des Cymidins entstehende, in Salzsäure unlösliche Flüssigkeit hat nach der Reinigung durch wiederholte Destillation den Siedepunct (175°) und die Zusammensetzung ( $C_{20}H_{14}$ ) des Cymols. Behandelt man sie aber, wie oben angegeben, mit Salpetersäure, so entsteht eine dunkle ölige Flüssigkeit, welche beim Vermischen mit Wasser zuerst schwarz, dann hellgelb wird und auf Wasser schwimmt, während das aus dem gewöhnlichen Cymol bereitete Nitrocymol darin untersinkt. Barlow hält aus diesem Grunde die beiden Nitroverbindungen nicht für identisch; er nennt deshalb die neue Substanz, welche mit dem Cymol gleiche procentische Zusammensetzung hat, *a*-Cymol. Das daraus gewonnene *a*-Nitrocymol liefert das *a*-Cymidin, dessen Platindoppelsalz die Formel  $C_{20}H_{14}N$ ,  $HClPtCl_2$  hat.

Durch Destillation des Cinchonins erhaltene Basen.

C. G. Williams (1) hat, zur endlichen Entscheidung der Frage, ob das Chinolin, wie man bisher allgemein auf einige zweifelhafte Analysen hin angenommen hat, identisch sei mit dem im Steinkohlentheer enthaltenen Leucolin, die durch Destillation einer beträchtlichen Menge Cinchonin (etwa 6 Pfund) mit Kalihydrat erhaltenen basischen Producte einer sehr verdienstvollen Untersuchung unterworfen, deren Resultate die folgenden sind. Das Cinchonin wurde

(1) Aus Edinb. Royal Soc. Transact. XXI, Part 2 in Chem. Gaz. 1855, 301. 325; J. pr. Chem. LXVI, 334; Ann. ch. phys. [8] XLV, 488.

mit dem Alkali portionenweise in einer eisernen Retorte destillirt, und die Producte, unter welchen stets Pyrrol vorhanden war, in einer gut abgekühlten Vorlage aufgefangen. Nur durch zweitägiges Kochen der angesäuerten Lösung des rohen Chinolins war es möglich, das Pyrrol vollkommen abzuscheiden. Durch in hinreichender Menge zugefügtes Aetzkali wurden die basischen Producte abgeschieden, sodann durch Digestion mit Stücken von Aetzkali vollkommen entwässert. Destillirt man das so erhaltene und von den nicht basischen Substanzen befreite Product, so beginnt das Sieden bei etwa 149°, obwohl erst zwischen 183 und 260° so viel überging, daß durch fractionirte Destillation verschiedene Portionen aufgefangen werden konnten. Durch eine sehr große Anzahl solcher Destillationen wurden nun Portionen erhalten vom niedrigsten Siedepunct (154 bis 160°) bis zum höchsten, bei 271°. Sie enthielten wenigstens sieben verschiedene Basen, statt einer, dem Chinolin, wie man bisher annahm. Diese Basen gehören zwei Reihen an, von denen nur die eine Homologe des Chinolins, die andere die der Anilinreihe isomeren Basen enthält, welche identisch sind mit den von Anderson im Knochenöl und von Williams in dem Schieferöl von Dorsetshire (1) aufgefundenen. — In dem flüchtigeren Antheil, und zwar begleitet von einer kleinen Menge Pyridin und Picolin, von welchen es nur durch neunmalige Rectification und Auffangen des bei 160 bis 165° übergehenden Antheils befreit werden konnte, ist Lutidin  $C_{14}H_9N$  enthalten, dessen Formel durch die Analyse der freien Base wie auch des Platindoppelsalzes festgestellt wurde. Außerdem wurde daraus noch eine methyilirte Verbindung, das Methyllutidin, dargestellt. Beim Vermischen der Base mit dem doppelten Volum Jodmethyl kommt die Masse ins Sieden und erstarrt dann zu einer in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether aber nicht löslichen Jodverbindung. Beim

Durch Destillation des Chinolins erhaltene Basen.

(1) Jahresber. f. 1854, 492; auch Ann. ch. phys. [3] XLV, 498.

Durch Destillation des Cinchonins erhaltene Basen.

Verdampfen ihrer alkoholischen Lösung erhält man einen Syrup, der erst beim Berühren zu langen schönen Nadeln erstarrt. Das Methyllutidin gehört zu den Ammoniumbasen; aus seiner Jodverbindung wird durch Kali keine flüchtige Base abgeschieden. — Die nächste der aus der Picolinreihe, jedoch nur in sehr geringer Menge vorhandenen Basen ist das Collidin. Es ist in dem bei 179 bis 182° übergehenden Antheil, wie auch in den Fractionen von höherem Siedepunct enthalten, und seine Anwesenheit wurde durch die Analyse des Platindoppelsalzes festgestellt. Eine basische Substanz, durch Salpetersäure von mäßiger Stärke zersetzbar, erschwerte die Reindarstellung des Collidins. — In der über 200° übergehenden Portion des rohen Chinolins sind Basen enthalten, welche nicht mehr derselben Reihe angehören, wie das Collidin und Lutidin. Der Hauptbestandtheil aller zwischen 216 und 243° siedenden Portionen ist Chinolin. Es ist begleitet von einer geringen Menge der nachfolgenden und sehr schwer zu trennenden Base. Platindoppelsalze, dargestellt aus einem Product 10maliger Rectification von 210 bis 215° Siedepunct und einem anderen, durch 11 malige Rectification erhaltenen von 216 bis 221° Siedepunct, gaben bei der Analyse die Formel  $C_{18}H_7N$ ,  $HCl$ ,  $PtCl_2$ , wonach Williams für das Chinolin die Formel  $C_{18}H_7N$  annimmt. — Die Portionen des rohen Chinolins von höherem Siedepunct enthalten eine neue, von Williams *Lepidin* genannte Base, deren Siedepunct wahrscheinlich bei 260° liegt. Sie zersetzt sich beim wiederholten Rectificiren theilweise unter Erniedrigung des Siedepunctes (selbst bis auf 216°), unter Bildung einer geringen Menge von Pyrrol und kohlen. Ammoniak. Die Analyse der reinen Base wie die der Platindoppelsalze ergaben Zahlen, welche mit der Formel  $C_{20}H_9N$  übereinstimmen. Die berechnete Dampfdichte ist = 4,94, gefunden wurde 5,14. Das salpeters. Lepidin,  $C_{20}H_9N$ ,  $HNO_3$ , bildet im reinen Zustande feine, harte Prismen, unveränderlich an der Luft und nicht schmelzbar bei 100°. Das salzs. Salz,  $C_{20}H_9N$ ,  $HCl$ , erhält man leicht

in kleinen farblosen Nadeln. Das saure chroms. Lepidin  $C_{30}H_9N$ ,  $2 CrO_3$ ,  $HO$ , erhält man beim Vermischen der Base mit einem Ueberschuß einer etwas verdünnten Lösung von Chromsäure; es ist anfangs harzartig, wird aber beim Umrühren körnig und krystallinisch und setzt sich dann aus heißem Wasser in prachtvollen goldgelben, fast zolllangen Nadeln ab; beim raschen Erhitzen auf  $100^\circ$  zerfällt es in ein Gemenge von Chromoxyd und Kohle. — Durch Erhitzen von Lepidin mit Jodamyl auf  $100^\circ$  erhält man jodwasserstoffs. Amyllepidin,  $C_{30}H_{20}NJ$ ; auf das ebenfalls krystallisirbare jodwasserstoffs. Methylepidin will Williams in einer späteren Abhandlung zurückkommen.

Durch Destillation des Cinchonins erhaltene Basen.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von Williams (1) bilden die salzs. Salze mehrerer organischer Basen mit den Chlorverbindungen des Cadmiums, Wismuths und Urans Doppelsalze, analog den von Croft (2) und Hauer (3) beschriebenen Verbindungen des Chlorcadmiums mit Chlorammonium oder den Chlormetallen der fixen Alkalien und alkalischen Erden. Concentrirte Lösungen von salzs. Chinolin und Chlorcadmium erstarren beim Mischen zu einer harten Krystallmasse, welche nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen bei  $100^\circ$  die Formel  $C_{18}H_7N, HCl + 2 CdCl$  hat. Anilin und Lepidin liefern ebenfalls, Nicotin und Cinchonin schwieriger, krystallisirte Verbindungen. Concentrirte Lösungen von Chlorwismuth und salzs. Chinolin erhärten vollkommen zu einer in Wasser fast unlöslichen, aus heißer Salzsäure in seideglänzenden Nadeln krystallisirbaren Masse. Auch Chloruran erzeugt mit salzs. Chinolin ein schönes Doppelsalz.

Doppelchloride von Chinolin u. a.

In einer anderen Abhandlung (4) hat sich derselbe Chemiker, ausgehend von der Aehnlichkeit der basischen

Basen des Steinkobalttheers.

(1) Chem. Gaz. 1855, 450; Chem. Centr. 1856, 47. — (2) Phil. Mag. [8] XXI, 355; Berzelius' Jahresber. XXIII, 214. — (3) Jahresber. f. 1854, 360; f. 1855, 392 ff. — (4) Edinb. New Phil. Journ., new series, II, 324; Chem. Gaz. 1855, 401; Pharm. Centr. 1856, 856; J. pr. Chem. LXVII, 247.



Basen des  
Steinkohlen-  
theers.

Destillationsproducte thierischer Materien, des Cinchonins, der Schiefer von Dorsetshire und der Steinkohle, die Aufgabe gestellt, die Basen des Steinkohlentheers genauer zu untersuchen, um die bis jetzt noch nicht nachgewiesenen, aber wahrscheinlich darin vorhandenen Basen aufzufinden, welche Bestandtheile der Producte der Destillation der anderen oben genannten Materien sind. Durch Behandlung des rohen Steinkohlenöls mit Vitriolöl erhielt Williams 9 Gallonen eines sauren Magmas, aus welchem, nach längerem Kochen zur Beseitigung des Pyrrols und harzartiger Materien, auf dem schon früher beschriebenen Wege 3 Quart flüchtiger Basen abgeschieden wurden, von welchen der größere Theil, obwohl viel Anilin vorhanden war, unter  $188^{\circ}$  überging. Dagegen schien kein Leucolin gegenwärtig zu sein. Die Scheidungsmethode bestand in fractionirter Destillation, Behandlung mit Salpetersäure zur Zerstörung des Anilins und fractionirter Krystallisation der Platinsalze (1). Nach mehreren Rectificationen wurde eine bei etwa  $116^{\circ}$  siedende Portion erhalten, in welcher das bei  $115^{\circ}$  siedende Pyridin  $C_4H_5N$  enthalten sein mußte; auch zeigte die Analyse des Platinsalzes die Anwesenheit desselben. Es verwandelte sich ferner dieses Salz, was charakteristisch für das Pyridin ist, nach mehrtägigem Kochen mit Wasser in ein unlösliches Pulver, das salzs. Platinopyridin, von der Zusammensetzung  $C_{10}H_5PtN$ ,  $2HCl$ , wie sie Anderson (vgl. S. 553) festgestellt hat. — Die zwischen  $150^{\circ}$  und  $155^{\circ}$  überdestillirte Portion enthielt, neben Picolin, das Lutidin,  $C_{14}H_9N$ . Collidin,  $C_{16}H_{11}N$ , konnte nur in geringer Menge (in 3 Quart etwa 3 bis 4 Quentchen) und Parvolin in diesem Theil des rohen Oels gar nicht nachgewiesen werden. Der Steinkohlentheer enthält demnach Glieder dreier Reihen homologer Basen — der Pyridin-, Anilin- und Leucolin-Reihe nämlich, da, wenn Leucolin und Chinolin identisch sind, im Lepidin schon ein zweites Glied der letzteren Reihe existirt.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 495.

Bekanntlich erleiden die Platindoppelsalze organischer Basen beim Kochen mit überschüssigem Platinchlorid eine Zersetzung, welche — wie bei dem Narcotin, wo dieser Vorgang genauer ermittelt ist — ein wahrer Oxydationsproceß ist, sofern die Resultate ähnlich sind, wie bei der Einwirkung von Manganhyperoxyd oder Salpetersäure. Anderson (1) hat nun gefunden, daß die reinen Platindoppelsalze beim Kochen mit Wasser eine andere Zersetzung erleiden, deren Erfolg wesentlich von der Beständigkeit der Base abhängig ist. Bei weniger leicht zersetzbaren Basen erhält man einfachere Resultate. In seiner vorläufigen Mittheilung bespricht Anderson in dieser Beziehung das Verhalten des Pyridins und Picolins, zweier durch ihre Beständigkeit und namentlich durch ihre geringe Oxydirbarkeit ausgezeichneten Basen. — Wenn man von überschüssigem Platinchlorid sorgfältig befreites Pyridinplatinchlorid in seiner wässerigen Lösung einige Stunden im Sieden erhält, so scheidet sich ein schön schwefelgelbes krystallinisches Pulver aus, dessen Bildung erst nach 5- bis 6 tägigem Sieden beendet ist. Filtrirt man das gelbe Pulver vor der vollständigen Umwandlung ab, so setzt das Filtrat schön goldgelbe, dem Jodblei ähnliche Blättchen ab. Das gelbe Pulver ist unlöslich in Wasser und in Säuren und wird durch Kali in der Kälte nur langsam, rascher beim Sieden, unter Freiwerden von Pyridin zersetzt. Es ist das Salz einer dem Platinamin analogen Base, welche Anderson *Platinopyridin* nennt. Seine Formel ist  $C_{10}H_5PtN, 2HCl$ , wonach die Zersetzung einfach in dem Austreten von Salzsäure, nach der Gleichung:  $C_{10}H_5N, HCl, PtCl_2 = C_{10}H_5PtN, 2HCl + HCl$ , bestünde. Diese Zersetzung läßt sich beschleunigen durch Zusatz einer zur Sättigung der austretenden Salzsäure gerade hinreichenden Menge Pyridin. — Das Platinopyridin läßt sich durch Alkalien

Zersetzung  
von Pyridin  
und Picolin  
durch Platin-  
chlorid.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 199; Chem. Centr. 1856, 2; aus den Proc. of the Royal Soc. of Edinb. III in Ann. ch. phys. [3] XLV, 366.

Zersetzung  
von Pyridin  
und Picolin  
durch Platin-  
chlorid.

aus dem zweifach-salzs. Salz nicht abscheiden, aber durch Kochen desselben mit Silbersalzen werden, wiewohl nur sehr langsam, die entsprechenden Salze der neuen Base gebildet. Wird das zweifach-salzs. Salz mit 2 Aeq. schwefels. Silberoxyd gekocht, so verliert es allmählig seine Farbe und die gelbe Lösung enthält schwefels. Platinopyridin, welches in Wasser sehr leicht löslich ist und zu einer gummiartigen Masse eintrocknet. Das chroms. Salz  $C_{10}H_5PtN$ ,  $HO$ ,  $CrO_3$ , erhält man als schön orangerother Niederschlag beim Vermischen von zweifach-chroms. Kali mit dem schwefels. Salz. — Die goldgelben Blättchen, welche sich bilden, wenn das Sieden der Lösung des Pyridin-Platindoppelsalzes vor der vollständigen Umwandlung des letzteren unterbrochen wurde, haben die Formel  $C_{10}H_5N$ ,  $HCl$ ,  $PtCl_2 + C_{10}H_5PtN$ ,  $2HCl$ , wonach sie also eine Doppelverbindung aus dem ursprünglichen Platindoppelsalz mit dem salzs. Platinopyridin wären. Kocht man das Pyridinplatinchlorid mit einem Ueberschuss der Base, so erhält man eine dunkle Lösung, die nach dem Verdampfen und Wiederbehandeln mit Wasser einen krystallinischen, nur wenig in Wasser löslichen Rückstand läßt, der aus siedendem Alkohol in kleinen nadelförmigen Krystallen sich abscheidet. Seine Analyse entsprach der Formel  $C_{10}H_5PtN$ ,  $HCl$ , wonach er also salzs. Platosopyridin, entsprechend dem salzs. Platosamin wäre. Durch Einwirkung von salpeters. und von schwefels. Silberoxyd entstehen die entsprechenden Salze dieser Base.

Das Platindoppelsalz des Picolins liefert erst nach 8- bis 10tägigem Sieden, bei Zusatz von etwas Picolin aber schon nach wenigen Stunden, das in Wasser unlösliche zweifach-salzs. Platinopicolin. Die Doppelverbindung dieses letzteren mit dem ursprünglichen Salz,  $C_{10}H_7N$ ,  $HCl$ ,  $PtCl_2 + C_{10}H_7PtN$ ,  $2HCl$ , krystallisirt in Körnern und ist weit weniger löslich, als die entsprechende Pyridinverbindung. — Das Platinsalz des Aethylpyridins wird nur langsam, rascher wie es scheint bei Zusatz von etwas Pyridin zersetzt; fügt man aber Ammoniak zu, so wird die kochende

Lösung schon nach wenigen Minuten vollkommen entfärbt und liefert dann mit kohlen. Ammoniak einen weißen Niederschlag, welcher der Analyse zufolge anderthalb salz. und kohlen. Diplatinamin (Raewsky's kohlen. Salz) (1) ist. Die Einwirkung des Ammoniaks erklärt sich nach der Gleichung:  $C_{14}H_9N, HCl, PtCl_2 + 3 NH_3 = N_2H_4Pt, HCl + C_{14}H_9N, HCl + NH_4Cl$ . Das Salz  $N_2H_4Pt, HCl$  scheint identisch zu sein mit dem von Gerhardt (2) durch Einwirkung von Ammoniak auf Platinsalmiak erhaltenen. — Aethylaminplatinchlorid verwandelt sich beim Kochen, wenn überschüssige Base vorhanden ist, in bald gelbe, bald purpurrothe Krystalle, welche salz. Platosäthylamin zu sein scheinen. Anilinplatinchlorid wird sehr leicht zersetzt, ohne daß jedoch bestimmte Producte zu entstehen scheinen. — Anderson bemerkt noch, daß die Existenz der vorstehenden Verbindungen von Einfluß auf die jetzigen Ansichten über die Constitution der Basen sein müsse. Pyridin und Picolin seien, sofern sie durch Aufnahme eines Aequivalents eines Alkoholradicals in fixe Basen übergehen, nach der gewöhnlichen Ansicht Nitrilbasen, in welchen der ganze Wasserstoffgehalt des Ammoniaks durch drei verschiedene Radicale ersetzt ist, während doch die Bildung obiger Platinbasen zeige, daß sie noch ersetzbaren Wasserstoff enthielten.

Zersetzung  
von Pyridin  
und Picolin  
durch Platin-  
chlorid.

Wurtz (3) glaubt, die von Anderson beobachteten Thatsachen ließen sich in Einklang bringen mit den bestehenden Ansichten durch die Annahme, daß das Platin nicht sowohl den Wasserstoff des Ammoniak-Molecöls, als auch den Wasserstoff der Radicale selbst ersetzen könne.

A. Frapolli und L. Chiozza (4) haben aus Nitro-cumamarin, durch Behandeln desselben nach dem Verfahren

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 455; f. 1850, 339. — (2) Jahresber. f. 1849, 289. — (3) Ann. ch. phys. [3] XLV, 369. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCV, 252; J. pr. Chem. LXVI, 342; Cimento I, 414.

**Cumaramin.** von B é c h a m p, eine organische Base erhalten, welche sie *Cumaramin* nennen. Erwärmt man Nitrocumarin im Wasserbade mit einem Gemenge von verdünnter Essigsäure und Eisenfeile, so scheidet sich Eisenoxyd in reichlicher Menge ab, und beim Erkalten bilden sich gelbe Nadeln an den Wandungen des Gefäßes. Zur vollständigen Einwirkung läßt man die Substanzen 24 Stunden lang in Berührung und filtrirt das gefällte Eisenoxyd von dem essigs. Eisenoxydul ab (was während des Verdampfens wiederholt werden muß). Aus dem heißen Filtrat setzen sich gelbe Krystallnadeln von Cumaramin ab, von welchem man eine weitere Menge durch Behandeln des Niederschlags mit Alkohol und Verdampfen erhält. Durch Umkrystallisiren aus Wasser (wobei jedoch ein Theil zersetzt wird) erhält man die Base rein. Sie bildet dann schöne prismatische, oft 6 bis 8 Centimeter lange Nadeln von röthlich-gelber Farbe. Sie lösen sich nur wenig in kaltem Wasser, leicht in siedendem, ebenso in Alkohol. In Aether ist die Base fast unlöslich. Sie schmilzt zwischen 168 und 170°, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in gelben Blättchen, und destillirt bei raschem Erhitzen unter Bräunung als schweres, zu gelben Krystallen erstarrendes Oel, dem eine kleine Menge eines ölartigen, nach Anilin riechenden Körpers beigemengt ist. Die Analyse ergab die Formel  $C_{18}H_7NO_4$ . Mit Salzsäure bildet das Cumaramin ein leicht lösliches, in Blättchen krystallisirendes Salz; Platinchlorid erzeugt in seiner Lösung einen gelben krystallinischen, in Wasser unlöslichen Niederschlag von der Formel  $C_{18}H_7NO_4, HCl, PtCl_2$ . Durch ätzende Alkalien wird das Cumaramin in der Siedehitze rasch zersetzt; aus der mit einer Säure neutralisirten Flüssigkeit fallen braune Flocken nieder.

**Phthalidin.**

L. D u s a r t (1) hat durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Nitroptalin  $C_{16}H_7NO_4$  (vgl. diesen Be-

(1) Ann. ch. phys. [3] XLV, 382; Compt. rend. XLI, 498; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 138; Chem. Centr. 1856, 7.

richt bei Naphtalin und davon sich Ableitendem) eine Phtalidin. organische Base erhalten, welche er *Phtalidin* nennt. Sie hat die Formel  $C_{10}H_7N$ . Zu ihrer Darstellung erwärmt man die Mischung der alkoholischen Lösungen von Nitrophtalin und Schwefelammonium während einiger Stunden auf  $50^\circ$ , destillirt dann den Alkohol zum grösseren Theil ab, bringt den Rückstand bei gelinder Wärme fast zur Trockne, behandelt ihn mit verdünnter Salzsäure und versetzt den nach dem Erkalten filtrirten Auszug mit Kali. Es entsteht hierbei zuerst ein weißer Niederschlag, welcher sich in der noch vorhandenen überschüssigen Säure mit blauer Farbe löst; durch überschüssiges Alkali wird die Base vollständig in fleischfarbenen, später roth werdenden Flocken gefällt. Der auf dem Filter gewaschene Niederschlag wird bald krystallinisch. Das Phtalidin schmilzt bei  $22^\circ$ , im Moment des Erstarrens steigt das Thermometer auf  $34,5$  und bleibt hier einige Zeit constant. Nach dem Schmelzen ist das Phtalidin roth wie Realgar, sein Geruch erinnert an den des Naphtalidins, es schmeckt beissend und unangenehm. Es beginnt bei  $255^\circ$  zu sieden, die Temperatur steigt aber rasch unter Zersetzung der Base. Das Phtalidin löst sich in heißem Alkohol und Aether in allen Verhältnissen; seine wässrige Lösung reagirt nicht alkalisch (wohl aber die Dämpfe der Base), und setzt nach einigen Tagen lange Nadeln ab. Quecksilberoxydsalze werden von Phtalidin grau, Quecksilberoxydsalze gelb gefällt; salpeters. Silberoxyd wird reducirt; Goldchlorid schwärzt es; Chlorwasser verwandelt es in eine gelblich-weiße Substanz. Saures Eisenchlorid erzeugt mit dem Phtalidin, ähnlich wie mit Morphin und Salicylsäure, nach einigen Minuten eine schön blaue Färbung, woran man noch geringe Mengen der Base erkennen kann. Mit fast allen Säuren bildet es krystallisirbare Salze. Das Platindoppelsalz zersetzt sich sehr rasch. Das veilchenblaue salza. Salz ist  $C_{10}H_7N, HCl$ ; das salpeters. Salz,  $C_{10}H_7N, NO_3, HO$ , ent-

**Phthalidin.** steht durch Sättigen der alkoholischen Lösung der getrockneten Base; das schwefels. Salz,  $C_{10}H_8N, SO_3, HO$  ist weniger löslich in Alkohol, als die vorhergehenden. — Das Aethylphthalidin,  $C_{20}H_{18}N = C_{10}H_8(C_2H_5)_2N$ , ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, dem Phthalidin ähnlich, aber stärker riechend und ohne Zersetzung destillirbar. Sein salzs. Salz krystallisirt aus Wasser in silberglänzenden Blättchen, ebenso das jodwasserstoffs.; letzteres verliert bei  $110^\circ$  etwas Jod.

**Amarin.  
Lophin.**

Erhitzt man, nach A. Gößmann (1), in ähnlicher Weise, wie für die Darstellung von Aethylamin (Jahresber. f. 1854, 479), die trockene Verbindung von saurem schwefl. Ammoniak und Bittermandelöl, vermischt mit dem 3 bis 4fachen Volum trockenem Kalkhydrat, rasch in einer Retorte auf etwa  $180$  bis  $200^\circ$ , so beschlägt sich anfangs der Retortenhals mit einer weissen Substanz, die später in öltartigen Tropfen in die Vorlage abfließt. Diese Substanz ist Amarin. War die Operation richtig geleitet, so findet man das Amarin theils in der Vorlage suspendirt in einer von etwas Bittermandelöl milchicht getrübten ammoniakalischen Flüssigkeit, theils im untern Theil des Retortenhalses; im obern Theil desselben findet sich stets mehr oder weniger Lophin, theils in büschelförmig gruppirten Nadeln frei in die Retorte hineinstehend, theils in Form glasiger Massen. Das Amarin erhält man rein durch Auflösen in Alkohol und Salzsäure, Fällen mit Ammoniak und Umkrystallisiren mit Thierkohle. Das Lophin erhält man schon durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol und Behandeln mit Thierkohle in blendend weissen, bei  $265^\circ$  schmelzenden und unverändert flüchtigen Nadeln. Die Analyse stellte fest, daß die beiden so erhaltenen Körper in der That identisch mit Amarin  $C_{42}H_{18}N_2$  und

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 829; J. pr. Chem. LXV, 245; Pharm. Centr. 1855, 266; Chem. Soc. Qu. J. VIII, 161; Ann. ch. phys. [3] XLV, 123.

mit Lophin  $C_{10}H_{11}N_2$  sind. Zur Darstellung beider Basen kann man auch einfach eine concentrirte Lösung von saurem schwefl. Ammoniak mit der entsprechenden Menge in etwas Alkohol gelösten Bittermandelöls mischen, im Wasserbad rasch zur Trockne eindampfen und die so erhaltene Masse unmittelbar mit Kalk destilliren.

R. Davidson (1) hat die nachstehenden neuen Verbindungen des Furfurins beschrieben. *Jodwasserstoffs. Furfurin*,  $C_{10}H_{11}N_2O_6$ ,  $HJ + 2HO$ , durch Auflösen der Base in der Säure, oder durch Zersetzen des salz. Salzes mit Jodkalium erhalten, bildet feine farblose, schiefe vierseitige Prismen, die in 55 Th. kalten Wassers, auch in Alkohol und Aether löslich sind. Das *bromwasserstoffs.*, analog zusammengesetzte Salz bildet kurze, prismatische, in 26 Th. Wasser lösliche Nadeln. — *Zweifach-chroms. Furfurin*,  $C_{10}H_{11}N_2O_6$ ,  $HO, 2CrO_3$ , ist ein orangegelbes, in kaltem Wasser wenig lösliches, beim Trocknen braun werdendes Pulver. — Das *zweifach-schwefels. Salz* krystallisirt unregelmäßig, zuweilen in rhombischen Tafeln, die sehr leicht in Wasser löslich sind und schon bei  $100^\circ$  schmelzen; das neutrale Salz krystallisirt in flachen Nadeln. — In Wasser vertheiltes Furfurin löst sich beim Durchleiten von Kohlensäure allmähig auf, aber beim Verdunsten an der Luft krystallisirt wieder die reine Base. — Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Furfurin mit Jodäthyl auf  $100^\circ$  in einer zugeschmolzenen Glasröhre erhält man *jodwasserstoffs. Aethylfurfurin*  $C_{10}H_{11}(C_2H_5)N_2O_6$ ,  $HJ$ . Dieses Salz scheidet sich aus einer heißen Lösung als gummiartige Masse, beim freiwilligen Verdunsten aber in schönen Krystallen aus, deren Grundform das schiefe Prisma ist. Es löst sich in 36 Th. Wasser, noch leichter in Alkohol und Aether. Durch Behandlung seiner Lösung mit Silberoxyd erhält man das Aethylfurfurinhydrat,  $C_{10}H_{11}N_2O_6, HO$ ,

Furfurin.

(1) Aus dem Edinb. New Phil. Journ., new series, II, 284 in Pharm. Centr. 1855, 851.



**Furfurin.** als syrupförmige, in Alkohol leicht, in Wasser wenig lösliche Masse, welche bei 100° das Ammoniak aus seinen Salzen austreibt. Das salzs. Platindoppelsalz ist  $= C_{34}H_{16}N_2O_6$ ,  $HCl$ ,  $PtCl_2$ . Bei weiterer Behandlung des Aethylfurfurins mit Jodäthyl wird kein weiteres Radicaläquivalent aufgenommen. — Durch Behandlung von Furfurin mit Jodamyl erhält man nach 4 Tagen das *jodwasserstoffs. Amylfurfurin*,  $C_{40}H_{22}N_2O_6$ ,  $HJ$ , welches eine in Wasser schwer lösliche, gummiartige Masse bildet, die jedoch auch in strahligen Krystallmassen erhalten werden kann. Das Amylfurfurinplatinchlorid,  $C_{40}H_{22}N_2O_6$ ,  $HCl$ ,  $PtCl_2$ , ist ein gelbes, in Wasser schwer lösliches Pulver.

L. Svanberg und Bergstrand (1) haben die nachstehenden Salze des Furfurins untersucht. Die dazu dienende Base wurde nach Fownes Vorschrift durch Binden an Oxalsäure und Behandeln mit Blutkohle gereinigt; durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser erreichte man dasselbe. Völlig trockenes Furfurin ist, wie auch seine Salze, an der Luft unveränderlich, nur im feuchten Zustande wird es rasch graugrün, gelbbraun oder roth. — *Saures schwefels. Furfurin*,  $C_{30}H_{12}N_2O_6$ ,  $HO$ ,  $SO_3$ ,  $+ HO$ ,  $SO_3$ ,  $+ 7 HO$ . Aus der Lösung der Base in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure scheiden sich vierseitige kurze Prismen aus, leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol und Aether, schwer löslich in schwefelsäurehaltigem Wasser. An der Luft verliert das Salz sein Krystallwasser, in der Wärme wird es zersetzt. Ein neutrales schwefels. Salz liefs sich nicht darstellen; seine Lösung setzt beim Verdampfen ein schwarzbraunes Pulver ab und Ammoniak fällt dann aus dem Filtrat die Base als zähe amorphe Masse aus. — *Phosphors. Furfurin*: *a.*  $C_{30}H_{12}N_2O_6$ ,  $HO$ ,  $2 HO$ ,  $+ PO_3$ . Versetzt man eine kochend heisse alkoholische Lösung der Base mit einem starken Ueberschufs von ge-

(1) J. pr. Chem. LXVI, 229, aus Oefvers. af Acad. Förhandl. 1854, Nr. 9, 309; Chem. Centr. 1856, 145; Ann. ch. phys. [3] XLVI, 372.

wöhnlicher Phosphorsäure, so erhält man beim Erkalten silberglänzende, in der Mutterlauge nach und nach braungelb werdende, gerade vierseitige Prismen, die so kurz sind, daß sie wie dünne Blätter aussehen. Sie sind schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, erst über 150° zersetzbar. Sie enthalten 20,7 pC. (berechnet 19,6 pC.) Phosphorsäure. *b.*  $2(\text{C}_{30}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6, \text{HO}), \text{HO} + \text{PO}_5$ . Es krystallisirt aus der Lösung von 1 Aeq. des vorigen Salzes und 1 Aeq. Furfurin in warmem Alkohol in schiefen vierseitigen, in heißem Wasser und Alkohol leicht löslichen Prismen. Gefunden wurden 12,1 (ber. 11,3) pC. Phosphorsäure. *c.*  $3(\text{C}_{30}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6, \text{HO}) + \text{PO}_5$ . Es entsteht beim Vermischen einer Lösung des Salzes *a* mit einem starken Ueberschuß einer alkoholischen Furfurinlösung; es bildet lange, schiefe vierseitige Prismen, die luftbeständig und leicht löslich in Wasser und Alkohol sind. Es enthält 7,7 pC. Phosphorsäure. — *Pyrophosphors. Furfurin*,  $2(\text{C}_{30}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6, \text{HO}), \text{PO}_5 + 2 \text{HO}$ , bildet sich als krystallinische, leicht lösliche, glasige Kruste beim Verdampfen einer mit Pyrophosphorsäure neutralisirten alkoholischen Furfurinlösung. Gef. 11,7, ber. 11,5 Phosphorsäure. — *Metaphosphors. Furfurin* entstand als gummiähnliche neutrale, nicht weiter untersuchte Masse, beim Digeriren von metaphosphors. Baryt mit schwefels. Furfurin. — *Saures weins. Furfurin* krystallisirt in schiefen vierseitigen Prismen, aus deren Lösung durch Ammoniak die Base nicht gefällt wird.

O. Bacchetti (1) hat die Wirkung einiger künstlichen organischen Basen, namentlich des Amarins,  $\text{C}_{42}\text{H}_{18}\text{N}_2$ , des Furfurins,  $\text{C}_{30}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$ , und des Anisins,  $\text{C}_{48}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6$ , auf den thierischen Organismus untersucht. — 3 Gran essigs. Amarin verursachten, auf das subcutane Zellgewebe des inneren Schenkels eines Hundes gebracht, in  $\frac{1}{4}$  Stunde den Tod, unter vorausgehenden heftigen Convulsionen. 2 Gran desselben Salzes, in den Magen eines andern Hundes ein-

Wirkung von  
Amarin, Fur-  
furin u. Anisin  
auf den  
Organismus.

(1) Cimento II, 76.

Wirkung von  
Amarin, Furfurin u. Anisin  
auf den  
Organismus.

geführt, riefen nach 20 Minuten heftiges Zittern aller Glieder, momentane Convulsionen, reichlichen Speichelfluss, Schäumen, Erbrechen und ängstliche beschleunigte Respiration hervor, welche Erscheinungen  $\frac{1}{2}$  Stunde andauerten; nach 8 Stunden war das Thier wieder gesund. In 6 Versuchen mit Kaninchen und in 3 mit Meerschweinchen verursachte ein Gran essigs. Amarin, unter die Haut des Rückens oder des Schenkels applicirt oder in den Magen gebracht, nach 5 bis 10 Minuten allgemeines Zittern, mit Lähmung der vorderen Extremitäten, Convulsionen, und bei denjenigen Thieren, bei welchen die Substanz unter die Haut gebracht war, nach  $\frac{1}{2}$  Stunden den Tod. Kleine Vögel, Frösche und Fische starben bei ähnlicher Anwendung des Salzes nach wenigen Minuten. Bacchetti hat ferner die wichtige Thatsache festgestellt, daß das Hydrobenzamid, welches mit dem Amarin gleiche Zusammensetzung hat, und welches durch bloßes Erhitzen auf 120 bis 130° in Amarin sich verwandelt, unter gleichen Verhältnissen und in gleicher Gabe bei Thieren angewendet nicht als Gift wirkt. — Essigs. Furfurin in der Gabe von einem Gran tödtete nach einer halben Stunde ein Meerschweinchen nach Application unter die Rückenhaut; ebenso starben kleine Vögel und Frösche bei äußerlicher wie innerlicher Anwendung von Bruchtheilen eines Grans. Anisin verhielt sich ähnlich, jedoch, wie auch das Furfurin, weniger energisch als das Amarin.

Base in der  
Copalche-  
Rinde.

Nach einer Angabe von J. E. Howard (1) enthält die Copalche-Rinde (nach Pereira von *Oroton Pseudo-China* abstammend) eine bitter schmeckende organische Base, löslich in Aether, aus ihren Salzen als weißes Hydrat fällbar, und, wie das Chinin, mit Chlor und Ammoniak eine grüne Färbung gebend.

(1) Pharm. J. Trans. XIV, 319; Vierteljahrschr. pr. Pharm. IV, 458.

Th. Anderson (1) hat, im Anschluß an seine früheren Mittheilungen über die krystallinischen Bestandtheile des Opiums (2), auch seine weiteren Untersuchungen über Meconin veröffentlicht. Das Meconin ist — wie wir schon früher (Jahresber. f. 1852, 542) vermutheten — in der That identisch mit dem Opianyl. Das Meconin erhielt Anderson aus der Mutterlange des Narceins (Jahresber. f. 1852, 538), aus welcher sich nach monatelangem Stehen nur Salmiak abgesetzt hatte, durch wiederholtes Schütteln derselben mit  $\frac{1}{2}$  ihres Vol. Aether, in großen verschlossenen Flaschen und unter Erwärmen auf etwa 26°. Von dem nach 24 Stunden abgegossenen Auszug wurde der Aether abdestillirt und der dunkel-bernsteingelbe oder braune Syrup mit Wasser behandelt, wodurch eine terpenartige Masse abgeschieden wurde, welche sich auf Zusatz von etwas Salzsäure theilweise löste, während der ungelöste Antheil zu einem dunkelgrauen krystallinischen Pulver erstarrte, welches abfiltrirt wurde. Die salzs. Lösung enthielt Papaverin; das krystallinische Pulver war unreines Meconin, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle gereinigt wurde. Es krystallisirt aus Wasser in glänzenden weißen Nadeln, löst sich in 22 Th. siedendem und in 700 Th. Wasser von 15°, auch in Alkohol und in Aether. Es schmeckt bitter. In trockenem Zustande schmilzt es bei 110°, unter Wasser bei 77°; bei vorsichtigem stärkerem Erhitzen verflüchtigt es sich ohne Rückstand und sublimirt zu schönen Krystallen. Es ist kaum löslicher in alkalischen Flüssigkeiten, als in Wasser und verbindet sich nicht mit Metalloxyden; durch Bleiessig wird es nicht gefällt. Durch die Analyse des Meconins erhielt Anderson dieselben Zahlen, wie früher Couerbe und Regnault. Er nimmt dafür die schon für das Opianyl

Meconin oder  
Opianyl.

(1) Trans. of the Royal Soc. of Edinb. XXI, Part 1, 204; im Ausg. Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 44; Chem. Centr. 1856, 450; Ann. ch. phys. [3] XLVI, 105. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 537; f. 1854, 511.

Meconin oder  
Opianyl.

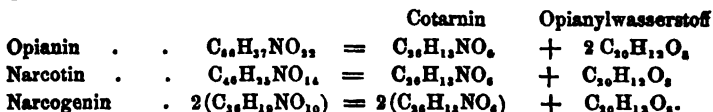
aufgestellte Formel  $C_{20}H_{10}O_8$  an und behält den letzteren Namen für diesen Körper bei, da er seine Beziehung zur Opiansäure und somit auch zum Narcotin andeute, aus welchem es ebenfalls erhalten werden kann. — Das Opianyl löst sich reichlich in kalter concentrirter Salpetersäure, beim Erwärmen unter schwacher Entwicklung von rothen Dämpfen. Beim Verdünnen der Flüssigkeit scheiden sich Krystalle in reichlicher Menge aus, welche durch Waschen und Auflösen in heissem Alkohol rein erhalten werden. Das so erhaltene *Nitropianyl*, das nach Anderson's Analyse die Formel  $C_{20}H_8(NO_4)O_8$  hat, bildet lange feine weiße Nadeln und Prismen; es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser und noch löslicher in heissem Alkohol; es löst sich auch in Aether. Es schmilzt bei  $160^\circ$ , erstarrt beim Erkalten krystallinisch und zersetzt sich, in einer Glasröhre erhitzt, plötzlich unter Abscheidung von Kohle. Es wird nicht durch Metallsalze gefällt; beim Kochen mit Alkalien, sowie beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt es sich. Anderson hält es für identisch mit Couerbe's »Untersalpetrimeconsäure«, obschon die Beschreibung der Eigenschaften der letzteren in manchen Puncten abweicht und Anderson auf dem von Couerbe angegebenen Wege einen anderen Körper erhielt, der wahrscheinlich ein weiteres Substitutionsproduct war. — Beim Einleiten von Chlorgas in eine kalt gesättigte wässrige Lösung von Opianyl scheiden sich bald Krystalle von *Chloropianyl*,  $C_{20}H_8ClO_8$ , in reichlicher Menge aus; die nämliche Verbindung entsteht auch durch Schmelzen von Opianyl in trockenem Chlor. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet es farblose Nadeln, welche sich kaum in kaltem Wasser, etwas mehr in siedendem, reichlicher in Alkohol und in Aether lösen. Es schmilzt bei  $175^\circ$  und sublimirt in höherer Temperatur unzersetzt. — Bei allmählichem Zusatz von Bromwasser zu einer wässrigen Lösung von Opianyl scheiden sich Krystalle von *Bromopianyl*,  $C_{20}H_8BrO_8$ , aus, welches sich der

vorhergehenden Verbindung ähnlich verhält und bei 167° <sup>Meconin oder Opianyl.</sup> schmilzt. — Jod wirkt weder in alkoholischer Lösung noch in fester Form auf Opianyl ein. Ein jodhaltiges Substitutionsproduct, das *Jodopianyl*,  $C_{20}H_9JO_8$ , läßt sich indessen erhalten, wenn man eine wässrige Opianyllösung mit Chlorjod einige Tage an einem warmen Orte stehen läßt. Es bilden sich lange Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol farblos sind, bei 112° schmelzen und obige Formel haben. — Bei gelindem Erwärmen von Opianyl mit Schwefelsäure und Bleihyperoxyd entwickelt sich Kohlensäure, während eine amorphe, nicht näher untersuchte Substanz in Lösung bleibt.

Anderson macht noch auf die Wichtigkeit aufmerksam, welche der Nachweis der Identität für das im Opium fertig gebildete Meconin und das aus Narcotin künstlich dargestellte Opianyl hat; er glaubt darin einen Ausgangspunct für die Erkenntniß des Zusammenhangs sehen zu dürfen, in welchem die verschiedenen Bestandtheile des Opiums zu einander stehen. Er erinnert daran, daß Morphin  $C_{17}H_{19}NO_3$  und Codein  $C_{18}H_{21}NO_3$  um  $C_2H_2$ , wie zwei homologe Substanzen, von einander differiren, obwohl sie nicht den Grad von Aehnlichkeit in den Eigenschaften darbieten, welcher sich sonst bei homologen Verbindungen findet. Thebain  $C_{18}H_{21}NO_3$  und Codein  $C_{18}H_{21}NO_3$  differiren um 2 C, Thebain  $C_{18}H_{21}NO_3$  und Papaverin  $C_{20}H_{21}NO_3$  um  $C_2O_2$ , Narcein  $C_{18}H_{20}NO_3$  und Narcotin  $C_{18}H_{25}NO_{14}$  um 4 HO. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Narcein erzeugt sich aber weder Opianyl noch Cotarnin, was auf eine größere Verschiedenheit in der molecularen Construction des Narceins und des Narcotins hindeutet. — Für das Opianin hatte Hinterberger zuerst die Formel  $C_{66}H_{36}NO_{23}$ , aufgestellt, welche er später in  $C_{66}H_{36}N_2O_{21}$  umwandelte (1). Anderson berechnet aus Hinterberger's Analysen (unter der Voraussetzung, daß der von

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 471 und die Anmerkung daselbst.

demselben zuerst gefundene Stickstoffgehalt der richtige sei) für das Opianin die Formel  $C_{46}H_{47}NO_{23}$ , welche dann zu den Formeln des Narcotins und des Narcogenins in folgender einfachen Beziehung stehen würde :



Anderson erwähnt noch, daß er durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Opiansäure einen Farbstoff erhalten habe, der mit Eisen- oder Alaunbeize alle Krappfarben hervorbringe. Da das Alizarin  $C_{20}H_6O_6$  von der Opiansäure nur um 4 HO differirt, so betrachtet es Anderson vorläufig nicht als unmöglich, daß der neue Farbstoff wirklich Alizarin sei.

Codein. T. S. Hunt (1) fand das spec. Gew. von Codeinkrystallen = 1,300.

Sanguinarin. J. Schiel (2) hat das Chelerythrin analysirt und für dasselbe die nämliche Zusammensetzung wie für das Sanguinarin gefunden. Er berechnet jetzt für diese Base die Formel  $C_{38}H_{16}NO_8$ . Für ihre Darstellung hält er das nachstehende Verfahren für das vortheilhafteste. Man digerirt die Wurzel von *Sanguinaria Canadensis* (oder von *Chelidonium majus*) mit stark durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser, fällt mit Ammoniak und löst den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag in Aether. Aus der mit Thierkohle behandelten Lösung fällt auf Zusatz einer Lösung von Schwefelsäure in Aether das reine schwefels. Salz nieder.

Caffein. P. Puccetti (3) stellt das Caffein aus Kaffeebohnen oder Thee nach folgenden Methoden dar, welche ihm eine reichlichere Ausbeute lieferten, als die gewöhnlich befolgten

(1) Sill. Am. J. [2] XIX, 416. — (2) Sill. Am. J. [3] XX, 220; J. pr. Chem. LXVII, 61. — (3) Cimento I, 118; Arch. Pharm. [3] LXXXIV, 128; Pharm. Centr. 1855, 919.

**Verfahrensweisen.** Das Decoct der Kaffeebohnen wird zur Caffeïn. Extractconsistenz verdampft und dann mit Alkohol behandelt, welcher eine harzartige, dem Vogelleim ähnliche Materie ungelöst läßt. Die alkoholische Lösung wird mit gepulvertem Aetzkalk in geringem Ueberschufs behandelt und das Filtrat concentrirt, wo die unreine Base krystallisirt, welche durch Pressen zwischen Papier und Umkrystallisiren aus Wasser mit Thierkohle rein erhalten wird. Ein Pfund (= 288 Denari) Kaffee lieferte so 1 Denaro Caffeïn. — Die Theeblätter werden durch Abkochen mit Wasser erschöpft und die zuletzt in gelinder Wärme verdampften Auszüge zum dicken Extract gebracht. Auf jedes Pfund Thee werden dem Extract zwei Unzen zerriebenes kohlen. Kali zugemischt und die Masse nun entweder unmittelbar oder nach völligem Eintrocknen und Zerreiben zum feinen Pulver mit Alkohol vollkommen erschöpft. Der Alkohol wird durch Destillation zum gröfseren Theil wieder gewonnen, der Rückstand zur Krystallisation gebracht und die Base wie oben angegeben gereinigt. Grüner Thee liefert weniger Thein als schwarzer; aus grünem Thee erhielt Puccetti 0,82 pO., aus schwarzem 1,16 pC., aus einer anderen Sorte 0,9, und aus schwarzem Congothee 2,56 pC.

Durch Schabus' (1) krystallographische Bestimmung Strychnin. des Strychnins veranlafst, erinnert Kennigott (2) an seine in einer früheren Schrift (3) niedergelegten Messungen an Strychninkrystallen. Er hatte an diesen rhombischen Krystallen die Flächen  $\infty P . \bar{P} \infty . \check{P} \infty . P . \infty \bar{P} \infty$  beobachtet, das Verhältnifs der Hauptaxe zu den Nebenaxen  $= 1 : 1,0773 : 1,0550$  bestimmt ( $\infty P : \infty \bar{P} = 91^{\circ}12'$ , im basischen Hauptschnitt  $\bar{P} \infty : \check{P} \infty = 86^{\circ}56'$ ,  $\check{P} \infty : P \infty = 85^{\circ}44'$ ), und Spaltbarkeit parallel  $\infty P$  gefunden.

(1) Jahresber. f. 1854, 516. — (2) Pogg. Ann. XCV, 613. —

(3) Dissertatio de notionibus et principibus crystallogographicis etc. (Breslau 1844).



**Strychnin.** W. B. Herapath (1) hat sich mit der optischen und chemischen Untersuchung einiger Verbindungen des Strychnins mit Jod beschäftigt. Eine dieser Verbindungen, deren Zusammensetzung sich der Formel  $C_{42}H_{22}N_2O_4 + J_2$  nähert, krystallisirt in sechseitigen Prismen, über deren optische Eigenschaften er einige vorläufige Mittheilungen gemacht hat (2). Die andere Verbindung, wahrscheinlich schwefels. Jodstrychnin, krystallisirt in sternförmig gruppirten Prismen, die im reflectirten Licht prachtvoll grün, im durchfallenden tief blutroth sind.

**Berberin.** Stenhouse (3) fand in einer gelben, ihm von Desnauz übergebenen Rinde, welche die Eingeborenen von Abeocouta in Westafrika zum Gelbfärben benutzen, Berberin, wozu es wahrscheinlich ist, daß die Rinde von einer Berberis oder einer Menispermee abstammt.

**Piperin.** Bei der Untersuchung der *Cubeba Clusii* Miquel, des schwarzen Pfeffers von West-Afrika — hinsichtlich welcher Substanz es zweifelhaft ist, ob man sie als eine besondere Art Cubeben oder als eine Art Pfeffer betrachten soll —, fand Stenhouse (4), daß darin Piperin enthalten ist. Die gepulverte Substanz wurde mit Holzgeist digerirt und dieser aus dem Auszug abdestillirt, der so erhaltene Rückstand in Alkohol gelöst und eine starke Lösung von Kali zugesetzt, wo sich ein braunes, nach einiger Zeit Krystalle absetzendes Oel abschied. Die Krystalle ergaben, durch Umkrystallisiren gereinigt, alle Eigenschaften und die Zusammensetzung (71,6 bis 71,8 pC. Kohlenstoff, 6,6 bis 6,7 Wasserstoff, 4,8 Stickstoff) des Piperins.

**Veratrin.** G. Merck (5) hat die Analyse von reinem und krystallisirtem Veratrin, dessen Darstellung ihm gelang, aus-

(1) Chem. Gaz. 1855, 320; J. pr. Chem. LXVII, 83; Chem. Centr. 1856, 32. — (2) Phil. Mag. [4] X, 454. — (3) Pharm. J. Trans. XIV, 455; Ann. Ch. Pharm. XCV, 108; Pharm. Centr. 1855, 624. — (4) Pharm. J. Trans. XIV, 363; Ann. Ch. Pharm. XCV, 106; Pharm. Centr. 1855, 337. — (5) Ann. Ch. Pharm. XCV, 200; J. pr. Chem. LXVI, 343; Vierteljahrsechr. pr. Pharm. V, 244.

geführt. Beim gelinden Verdampfen einer verdünnten Auflösung von käuflichem Veratrin in möglichst wässrigem Weingeiste schied sich ein Theil der Base als weißes krystallinisches Pulver aus, gemengt mit einer braunen harzigen Masse; letztere liefs sich durch Waschen mit kaltem Weingeist entfernen. Durch freiwilliges Verdunsten der Lösung des so erhaltenen krystallinischen Veratrins in höchst rectificirtem Weingeist bildeten sich oft  $\frac{1}{4}$  Zoll grofse Krystalle der Base, welche die Gestalt von rhombischen Prismen hatten. Die Ausbeute war aber im Verhältnifs zum angewendeten amorphen Veratrin stets eine geringe. Die anfangs vollkommen farblosen und durchsichtigen Krystalle verwittern an der Luft, werden porcellanartig und sehr zerreiblich. In kochendem Wasser sind sie unlöslich, werden aber trübe und verlieren ihre Form, ohne zu schmelzen. In Weingeist und Aether sind sie leichtlöslich. Mit concentrirter Schwefelsäure färben sie sich erst gelb, dann schön carminroth; in concentrirter Salzsäure lösen sie sich mit tief dunkelvioletter Farbe. Verdünnte Säuren neutralisirt das Veratrin vollkommen; die farblosen Lösungen trocknen zu gummiartigen Massen ein. Platinchlorid erzeugt in der salzs. Lösung einen in Wasser löslichen und Quecksilberchlorid einen krystallinischen Niederschlag. Der Niederschlag mit Goldchlorid ist unlöslich in Wasser, aber krystallisirbar aus heifsem Weingeist in gelben, seideglänzenden, feinen Krystallen; er enthält 20,8 bis 21,2 pC. Gold. Für die Base fand Merck die Formel  $C_{64}H_{52}N_2O_{16}$ , für das Golddoppelsalz  $C_{64}H_{52}N_2O_{16}$ ,  $HCl$ ,  $AuCl_3$  (berechn. 21,09 pC. Gold), und für das neutrale gummiartige, bei 100° getrocknete schwefels. Salz  $C_{64}H_{52}N_2O_{16}$ ,  $HO$ ,  $SO_3$ .

Nach A. Delondre (1) enthält das käufliche Veratrin nur 75 bis 85 pC. der Base. Er beobachtete, dafs bei der Darstellung derselben nach dem gewöhnlichen Verfahren

(1) J. pharm. [3] XXVII, 417.

**Veratrin.** leicht ein großer Verlust durch Zersetzung und Verflüchtigung entstehen könne, und hält die nachstehende Bereitungsmethode für zweckmäßiger. Die gepulverten Sabadillsamen werden in einem Fafs, dessen durchlöcherter Boden mit einem engen Gewebe bedeckt ist, und welches über einem anderen Fasse steht, durch Deplacirung mit kaltem Wasser, das mit wenig Salzsäure angesäuert ist, erschöpft. Wenn die letzten Portionen der durchlaufenden Flüssigkeit eine saure Reaction zeigen, so gießt man reines Wasser auf; die Masse ist erschöpft, wenn die letzten Waschwasser mit Ammoniak keinen flockigen Niederschlag mehr geben. Man fällt nun den Auszug durch Kalilauge, die man in geringem Ueberschuß zusetzt; der erhaltene graue Niederschlag wird gewaschen, getrocknet und in einer verschließbaren Flasche 4 Stunden lang zuerst mit dem doppelten, sodann mit dem gleichen Gewicht Aether behandelt; der Auszug hinterläßt beim freiwilligen Verdunsten des Aethers in flachen Porcellanschalen das Veratrin, das im Dampfbade zu trocknen und dann mit der größten Vorsicht zu behandeln ist, da der Staub desselben heftige, von Delondre genauer beschriebene Zufälle hervorruft. Die so gewonnene Base verbrennt ohne Rückstand, löst sich in 6 Th. Aether, in 11 Th. Alkohol und in 20 Th. schwefelsäurehaltigem Wasser. Durch Neutralisiren der ätherischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und Verdunstenlassen an der Luft erhält man eine bernsteingelbe, halb durchsichtige, körnige, dem Honig ähnliche Masse, die außerordentlich leicht löslich ist. Nach Bouehardat's Versuchen zeigt dieses Salz keine Drehung des polarisirten Lichtes. — Der in Aether unlösliche Theil des rohen Veratrinniederschlags enthält neben einer harzigen, in Alkohol nicht löslichen Materie eine andere, in Alkohol lösliche Base, von weniger energischer Wirkung, welche als braunes Harz zurückbleibt. Delondre nennt sie *le véatrin*, zum Unterschied von der ersteren, welche bei ihm *la véatrine* heißt. Die von dem rohen Veratrin nieder-

schlag abgegosse alkalische Flüssigkeit hinterläßt beim Verdampfen ein Extract, aus welchem Aether wenig Veratrin aufnimmt. Seine Lösung in kaltem Wasser giebt beim langsamen Verdunsten Krystalle von Sabadillin, die nur schwierig von dem eben so leicht löslichen Gummiharze zu trennen sind.

H. How (1) hat die nachstehenden Verbindungen der unterschweifigen Säure mit organischen Basen beschrieben und analysirt. Sie wurden dargestellt, indem ihre weingeistigen, mit Schwefelammonium versetzten Lösungen mehrere Stunden oder Tage lang der Luft ausgesetzt wurden, oder durch Wechselersetzung mit unterschweifigs. Natron. Die Salze sind durch ihre vollkommene Krystallisirbarkeit ausgezeichnet.

*Unterschweifigs. Chinin*,  $C_{40}H_{24}N_2O_4$ ,  $HO, S_2O_2 + 2HO$ , bildet weiße, undurchsichtige, in heißem Wasser leicht, in 300 Th. kaltem Wasser lösliche Krystalle. Dieses Salz ist schon früher von Winckler und Wetherill (2) dargestellt und von letzterem auch, aber mit anderem Resultat, analysirt worden. — *Unterschweifigs. Cinchonin*,  $C_{38}H_{22}N_2O_2$ ,  $HO, S_2O_2 + HO$ , bildet große, farblose, durchsichtige, vierseitige Prismen, leicht in heißem und in 205 Th. kaltem Wasser löslich. — *Unterschweifigs. Morphin*,  $C_{34}H_{19}NO_6$ ,  $HO, S_2O_2 + 4HO$ , bildet seideglänzende, dem salzs. Salze sehr ähnliche Nadeln. Es löst sich schon in 32 Th. kaltem Wasser und in 1050 Th. kaltem Weingeist. Bei  $100^\circ$  verliert es 2 At. Wasser. — *Unterschweifigs. Codein*,  $C_{36}H_{21}NO_6$ ,  $HO, S_2O_2 + 5HO$ . Rhombische Prismen, in 18 Th. kaltem Wasser, noch leichter in Alkohol löslich, bei  $100^\circ$  5 At. Wasser verlierend. — *Unterschweifigs. Strychnin*,  $C_{42}H_{22}N_2O_4$ ,  $HO, S_2O_2 + 3HO$ . Größere rhombische Tafeln, in 114 Th. kaltem Wasser löslich und bei  $100^\circ$  2 At. Wasser verlierend. — *Unterschweifigs. Brucin*,  $C_{46}H_{26}N_2O_8$ ,  $HO, S_2O_2 + 5HO$ .

(1) Aus dem Edinb. New Phil. Journ., new series, I, 47 in Pharm. Centr. 1855, 93. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 615.

Prismatische, in 105 Th. kaltem Wasser lösliche Nadeln; im leeren Raum über Schwefelsäure 1 At. Wasser verlierend. — Das *Papaverinsalz* ist löslich, das *Furfurinsalz* krystallisirt in farblosen Nadeln, und das *Anilinsalz* in perlglänzenden Schuppen.

Alkohole  
und dahin  
Gehörigen.  
Ueber Alko-  
holradicale  
im Allgemei-  
nen.

Bezüglich der Alkoholradicale ist es bekanntlich ein Gegenstand wissenschaftlichen Streites gewesen (1), ob ihnen im freien Zustand dieselbe Formel beizulegen sei, welche ihnen in ihren Verbindungen zukommt, oder die verdoppelte, dem Aethyl z. B.  $C_4H_8$  oder  $C_8H_{16} = \frac{C_4H_8}{C_4H_8}$ , dem Amyl  $C_{10}H_{22}$  oder  $C_{20}H_{42} = \frac{C_{10}H_{22}}{C_{10}H_{22}}$ . Der Ansicht, den freien Radicalen kommen die verdoppelten Formeln zu oder es treten bei ihrem Freiwerden zwei Aequivalente von ihnen zusammen, entsprach die Erwartung, daß sich auch s. g. gemischte Radicale darstellen lassen, Verbindungen zweier verschiedener Radicale, wie z. B.  $C_{14}H_{28} = \frac{C_4H_8}{C_{10}H_{22}}$ . Diese Erwartung, obwohl schon vor einigen Jahren ausgesprochen, war indess noch nicht experimentell bestätigt worden (2). Es ist dies jetzt durch A. Wurtz (3) geschehen, welcher gezeigt hat, daß durch dieselben Mittel, die zur Darstellung s. g. einfacher Radicale dienen, sich auch s. g. gemischte erhalten lassen. Bezüglich beider Arten von Radicalen hat er folgende Resultate erhalten.

*Butyl*, welches Kolbe (4) durch Electrolyse des valerians. Kalis, Wurtz (5) durch Zersetzung des Jodbutyls mittelst

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 344 ff. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 349 f. — (3) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 275; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XCVI, 364; Anzeige der Resultate Compt. rend. XL, 1285; Instit. 1855, 210; Arch. ph. nat. XXX, 73; J. pr. Chem. LXVI, 75; Pharm. Centr. 1855, 539; Chem. Gaz. 1855, 285. — (4) Er bezeichnete es als Valyl; Jahresber. f. 1847 u. 1848, 559; f. 1849, 337. — (5) Jahresber. f. 1854, 571.

Kaliums schon früher erhalten hatten, stellt der letztere jetzt dar, indem er 100 Th. Jodbutyl mit 13 bis 14 Th. Natrium in einen Kolben bringt, in welchen das Verdampfende durch eine aufgesteckte mit Eiswasser kalt zu haltende Kühlröhre condensirt stetig zurückfließt, die schon in der Kälte beginnende Einwirkung später durch Erhitzen befördert und zuletzt die Flüssigkeit im Sieden erhält, bis die anfänglich aufgetretene Bläuung des Natriums wieder verschwunden ist, von der dann im Kolben befindlichen weissen Masse (mit Butyl getränktem Jodnatrium) das Butyl in einem bis zu 150° zu erhitzenden Oelbad abdestillirt, das Destillat wiederholt über Natrium rectificirt bis dieses darin blank bleibt, und bei der letzten Rectification das bei 105 bis 108° Uebergehende besonders auffängt. Das so erhaltene Butyl siedet bei 106°, hat das spec. Gew. 0,7057 bei 0°, die Zusammensetzung  $C_{10}H_{18} = \frac{C_5H_9}{C_5H_9}$ , die Dampfdichte 4,070,

Ueber Alko-  
holradicale  
im Allgemel-  
nen.

während sich die letztere für eine Condensation auf 4 Vol. berechnet zu 3,939 ergibt. Aus dem freien Butyl läßt sich keine Butylverbindung darstellen; bei Einwirkung von Chlor und Brom giebt es Substitutionsproducte unter Bildung von Chlor- oder Bromwasserstoff, durch Phosphorsuperchlorid wird es erst bei längerem Kochen unter Bildung von Phosphorchlorür, gechlortem Butyl und Chlorwasserstoff zersetzt, durch Chlorwasserstoff selbst bei der Temperatur des beinahe siedenden Oels nicht angegriffen; bei dem Ueberleiten von Butyl- und Joddampf über auf etwa 300° erhitzten Platinschwamm bildet sich viel Jodwasserstoff neben einer geringen Menge einer jodhaltigen organischen Verbindung, wahrscheinlich eines Substitutionsproducts. — *Amyl*, in entsprechender Weise wie das Butyl dargestellt, ist eine farblose, aromatisch riechende, bei 158° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,7413 bei 0° und 0,7282 bei 20°, der Zusammensetzung  $C_{20}H_{42} = \frac{C_{10}H_{21}}{C_{10}H_{21}}$  und der Dampfdichte 4,956 (berechnet 4,907); es dreht, je

Ueber Alko-  
holradicale  
im Allgemei-  
nen.

nachdem das zu seiner Darstellung verwendete Jodbutyl aus verschiedenen Proben Amylalkohol bereitet war (1), die Polarisationsebene des Lichtes in wechselndem Grade nach rechts. Auch aus dem freien Amyl liefs sich keine Amylverbindung darstellen. Bei längerem Zusammenstehen des Amyls mit rauchender Schwefelsäure (das gewöhnliche Schwefelsäurehydrat wirkt darauf nicht ein) tritt Schwärzung und dann Entwicklung von schwefliger Säure ein; bei dem Einleiten der Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in mittelst einer Kältemischung abgekühltes Amyl erfolgt langsam dieselbe Einwirkung, ohne Bildung einer gepaarten Schwefelsäure; Salpetersäure löst das Amyl bei anhaltendem Sieden, unter Bildung nicht genauer untersuchter Producte, unter welchen sich Valeriansäure nicht nachweisen liefs. Phosphorsuperchlorid wirkt erst bei längerem Sieden auf das Amyl ein unter Bildung von Chlorwasserstoff, Phosphorchlorür und Substitutionsproducten; von letzteren wurden  $C_{20}H_{20}Cl_2$  (als eine bei etwa  $215^\circ$  siedende Flüssigkeit) und (bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Phosphorsuperchlorid)  $C_{20}H_{18}Cl_4$  (eine neutrale, farblose, über  $270^\circ$  siedende Flüssigkeit) erhalten. — Die durch Zersetzung einer Mischung von 40 Th. Jodbutyl und 34 Th. Jodäthyl mittelst 11 Th. Natrium in der bei Butyl (S. 573) angegebenen Weise erhaltene Flüssigkeit ergab durch öftere fractionirte Destillation aufser Butyl das *Aethyl-Butyl*  $C_{12}H_{14} = \frac{C_4H_6}{C_8H_8}$  als eine bei  $62^\circ$  siedende leichtbewegliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,7011 bei  $0^\circ$  und 3,053 Dampfdichte (berechnet 2,972). — In gleicher Weise wurde durch Zersetzung einer Mischung von Jodäthyl und Jodamyl mittelst Natriums und wiederholte fractionirte Rectification das *Aethyl-Amyl*  $C_{14}H_{16} = \frac{C_4H_6}{C_{10}H_{10}}$  als eine bei  $88^\circ$  siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,7069 bei  $0^\circ$  und 3,522 Dampfdichte (berechnet

(1) Vgl. bei Amylalkohol in diesem Jahresberichte.

3,455) erhalten; es dreht die Polarisationsebene des Lichts nach rechts. — Das *Butyl-Amyl*  $C_{18}H_{38} = \frac{C_8H_{18}}{C_{10}H_{20}}$ , in. ent-  
Ueber Alko-  
holradicale  
im Allgemei-  
nen.  
 sprechender Weise dargestellt, ist eine bei 132° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,7247 bei 0° und 4,465 Dampfdichte (berechnet 4,423). — Bei der Electrolyse einer mit reinem kohlen. Kali neutralisirten Mischung von 100 Th. Oenanthylsäure und 120 Th. Valeriansäure bei 0° schied sich eine durchdringend riechende ölarartige Schichte aus, bei deren Rectification nur wenig (wahrscheinlich Caproën) unter 100°, ein anderer Theil (namentlich Butyl) bei 100 bis 140°, das meiste bei 140 bis 180° und nur noch wenig bei 180 bis 220° übergang. Durch wiederholte fractionirte Rectification des bei 140 bis 180° Uebergegangenen wurde eine bei 150 bis 160° siedende Flüssigkeit, das *Butyl-Caproyl*  $C_{20}H_{42} = \frac{C_8H_{18}}{C_{12}H_{24}}$ , erhalten, deren Dampfdichte = 4,866 bis 4,917 (berechnet 4,907) gefunden wurde; das bei 180 bis 220° Uebergegangene enthielt *Caproyl*  $C_{14}H_{28} = \frac{C_8H_{18}}{C_6H_{12}}$ , welches (durch Sieden mit Kalium gereinigt) die Dampfdichte 5,983 (berechnet 5,874) ergab. — *Methyl-Caproyl*  $C_{14}H_{28} = \frac{C_2H_6}{C_{12}H_{24}}$  wurde bei der Electrolyse einer Mischung von essigs. und Oenanthyls. Kali nur in geringer Menge erhalten; durch fractionirte Destillation der sich ausscheidenden ölarartigen Flüssigkeit und Auffangen des gegen 85° Uebergehenden wurde es für sich dargestellt; es ergab die Dampfdichte 3,426 (berechnet 3,455).

Wurtz stellt die physikalischen Eigenschaften der s. g. einfachen und der s. g. gemischten Radicale zusammen, um zu zeigen, daß sie Glieder einer regelmässigen Reihe sind, in welche die s. g. einfachen Radicale nur passen, wenn man ihnen die verdoppelten Formeln beilegt. Der regelmässige Zusammenhang zwischen den Formeln und den Eigenschaften erhellt aus folgender Tabelle :



Ueber Alko- holradicale im Allgemei- nen.			Spec. Gew. bei 0°	Dampfdichte		Siedep.
				beobachtet	berechnet	
	Aethyl-Butyl .	$C_{12}H_{24}$	0,7011	3,053	2,972	62°
	Aethyl-Amyl .	$C_{14}H_{28}$	0,7069	3,522	3,455	88
	Methyl-Caproyl	$C_{14}H_{28}$	?	3,426	3,455	82
	Butyl .	$C_{10}H_{20}$	0,7057	4,070	3,939	106
	Butyl-Amyl .	$C_{18}H_{36}$	0,7247	4,465	4,423	132
	Amyl .	$C_{10}H_{22}$	0,7413	4,956	4,907	158
	Butyl-Caproyl .	$C_{20}H_{40}$	?	4,917	4,907	155
	Caproyl .	$C_{12}H_{24}$	0,7574	5,983	5,874	202

Auch die gleiche Bildungsweise der s. g. einfachen und der s. g. gemischten Radicale führt dahin, den ersteren die verdoppelten (eine Condensation des Dampfs auf 4 Volume ausdrückenden) Formeln beizulegen.

Verbindun-  
gen von Al-  
koholradica-  
len mit Me-  
tallen.

Die Untersuchung der Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen ist auch im Jahre 1855 von mehreren Chemikern fortgesetzt worden. Frankland (1) und Löwig (2) haben ihre Ansichten über das Geschichtliche dieser Untersuchungen, und welcher Antheil an der Erkenntniß dieser Klasse von Körpern jedem von ihnen zukomme, veröffentlicht. Berlé (3) hat eine vergleichende Zusammenstellung der wichtigeren Eigenschaften dieser Verbindungen gegeben; er erörtert, ob dieselben wirklich als Radicale zu betrachten seien, spricht sich dafür bejahend aus, und erklärt sich gegen die von Frankland (4) versuchte Betrachtungsweise dieser Verbindungen.

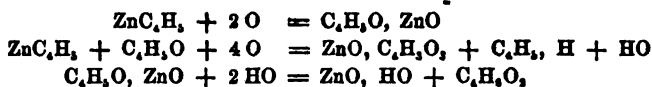
Zinkäthyl.

Frankland (5) hat, im Anschluß an seine früheren Untersuchungen über metallhaltige organische Verbindungen (6), Versuche über das Zinkäthyl ausgeführt. Diese Verbindung, welche er schon früher (7), doch nur in klei-

(1) Ann. Ch. Pharm. XCV, 55; J. pr. Chem. LXV, 45. — (2) J. pr. Chem. LXV, 355. — (3) J. pr. Chem. LXV, 406. — (4) Jahresber. f. 1852, 575. — (5) Ann. Ch. Pharm. XCV, 28; J. pr. Chem. LXV, 22; im Ausz. Phil. Mag. [4] IX, 539; London R. Soc. Proc. VII, 303; Chem. Gaz. 1855, 158; Pharm. Centr. 1855, 545; Ann. ch. phys. [3] XLV, 114; Instit. 1855, 334. — (6) Jahresber. f. 1849, 418 f.; f. 1852, 569 ff. — (7) Jahresber. f. 1849, 418; f. 1852, 574.

nerer Menge, erhalten hatte, stellte er jetzt in größerer Menge dar, indem er in einem starken, luftdicht verschließbaren kupfernen Gefäße 4 Unzen Zink auf 2 Unzen Jodäthyl, mit einem gleichen Volum Aether gemischt, 12 bis 18 Stunden bei etwa  $130^{\circ}$  einwirken ließ. Es ist, da das entstehende Zinkäthyl durch Wasser zersetzt wird, von Wichtigkeit, daß jede Spur Feuchtigkeit bei dieser Einwirkung entfernt sei; das Gefäß wie das Zink wurden bei hoher Temperatur getrocknet, und die Mischung von Jodäthyl und Aether zur vollständigen Befreiung von Wasser eine Zeit lang mit wasserfreier Phosphorsäure zusammen stehen lassen. Die Zersetzungsproducte wurden mittelst einer eigenen, ohne Zeichnung nicht wohl zu beschreibenden Vorrichtung in einer Kohlensäureatmosphäre überdestillirt und das Destillat dann, bei gleich sorgfältigem Abschlufs der atmosphärischen Luft, rectificirt; bei  $118^{\circ}$  wurde das eingesenkte Thermometer stationär, und bei dieser Temperatur ging reines Zinkäthyl über. Dieses ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen und eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruch, noch bei  $-22^{\circ}$  flüssig, von 1,182 spec. Gew. bei  $18^{\circ}$ , bei  $118^{\circ}$  ohne Zersetzung siedend; seine Zusammensetzung ist  $\text{ZnC}_4\text{H}_8$ , seine Dampfdichte wurde = 4,259 gefunden, während sie sich für die vorhergehende Formel und eine Condensation auf 2 Volume zu 4,251 berechnet. Es entzündet sich an der Luft und verbrennt mit glänzender blauer grünesäumter Flamme, unter Entwicklung dichter Dämpfe von Zinkoxyd und Bildung von Wasser und Kohlensäure. Zu Zinkäthyl, das durch Umgeben mit starrer Kohlensäure abgekühlt ist, kann hingegen Sauerstoff langsam zugeleitet werden, ohne daß Entzündung erfolgt; es entstehen weiße Dämpfe und dann ein weißes Pulver, welches das noch rückständige Zinkäthyl einhüllt und die vollständige Oxydation desselben erschwert. Zum Zweck genauerer Untersuchung, wie Sauerstoff auf das Zinkäthyl einwirkt, ließ Frankland zu Zinkäthyl, das etwa mit seinem dreifachen

**Zinkäthyl.** Volum an wasserfreiem Aether gemischt war, Sauerstoff langsam zutreten; die Absorption war zuerst rasch, unter Bildung weißer Dämpfe, später langsam, und dann entwickelte sich ein entzündliches Gas von allen Eigenschaften des Aethylwasserstoffs. Der Rückstand bildete, nach Verjagung des Aethers, eine weiße poröse amorphe Masse, welche Frankland als aus Aethyloxyd-Zinkoxyd ( $C_2H_5O$ ,  $ZnO$ ), essigs. Zinkoxyd und Zinkoxydhydrat bestehend erkannte; die verschiedenen Phasen der langsamen Einwirkung des Sauerstoffs auf Zinkäthyl sind nach ihm ausgedrückt durch die Gleichungen :



Das Zinkäthyl vereinigt sich also, unähnlich den anderen aus einem Metall und einem Alkoholradical bestehenden Körpern, nicht als Ganzes mit dem Sauerstoff, sondern zerfällt bei Einwirkung desselben zunächst in Aethyloxyd und Zinkoxyd, welche sich vereinigen und von welchen Körpern der erstere dann secundäre Umwandlungen erleidet. In ähnlicher Weise, das Zinkäthyl spaltend, wirken andere electronegative Substanzen ein. Jod wirkt auf reines Zinkäthyl heftig, unter Entwicklung von Wärme und Licht ein, weniger heftig auf das in Aether gelöste Zinkäthyl, bei gewöhnlicher Temperatur unter Gasentwicklung, unter  $0^\circ$  ohne solche, und dann bilden sich nur Jodzink und Jodäthyl. Bei Zusatz von Brom zu Zinkäthyl, selbst wenn dieses in Aether gelöst und die Lösung auf  $-15^\circ$  abgekühlt ist, findet heftige Einwirkung und Explosion statt; bei langsamem Zutreten von Bromdämpfen zu einer ätherischen Lösung von Zinkäthyl bilden sich Bromzink und Bromäthyl. Zinkäthyl entzündet sich in einer Atmosphäre von Chlorgas, unter Bildung von Chlorzink und Chlorwasserstoff und Abscheidung von Kohle; bei gemäßigterer Einwirkung würden sich ohne Zweifel Chlorzink und Chloräthyl bilden. Schwefel wirkt auf Zinkäthyl in ätherischer

Lösung nur wenig ein, aber bei gelindem Erwärmen bildet sich unter lebhafter Reaction Schwefeläthyl-Schwefelzink (Zink-Mercaptid  $C_4H_9S$ ,  $ZnS$ ) nebst etwas freiem Schwefeläthyl und Schwefelzink. Wasser zersetzt, wie Frankland schon früher angab, das Zinkäthyl augenblicklich unter Bildung von Zinkoxyd und Aethylwasserstoff, und die Wasserstoffverbindungen des Chlors, Broms, Jods, Fluors und Schwefels wirken in entsprechender Weise darauf ein.

Zinkäthyl.

Bei der Untersuchung der Stibäthyl-Verbindungen waren Löwig und Schweizer (1) zu dem Resultat gekommen, das Radical  $Sb(C_4H_9)_3$  verbinde sich mit 2 Aeq. O, J, Br u. s. f. zu Oxyd, Jodid u. s. w., und entsprechende Formeln hatte dann Landolt (2) für die Verbindungen des Stibmethyls und Arsentriäthyls und Berlé (vgl. S. 586 ff.) für das Stibtriämyl angenommen. Löwig vermuthete indeß, da andere ähnliche metallhaltige Radicale sich mit Sauerstoff, Jod u. s. w. nach gleichen Aequivalenten verbinden, es könne in den Stibäthyl-Verbindungen 1 Aeq. Wasserstoff mehr enthalten sein, als früher darin angenommen wurde; das Jod-Stibäthyl könne z. B.  $Sb(C_4H_9)_3H$ ,  $J_2 = Sb(C_4H_9)_3J + HJ$ , ein saures Salz sein. Er veranlafte Untersuchungen in dieser Richtung, die durch W. Merck (3) ausgeführt wurden, und letzterer ist der Ansicht, die Einwirkung von Stibäthyl auf das s. g. Jod-Stibäthyl zeige in der That, daß das letztere  $Sb(C_4H_9)_3J + HJ$  sei. Dieser Betrachtungsweise steht allerdings entgegen, daß sich Jod mit dem Stibäthyl in weingeistiger oder ätherischer Lösung direct zu dem s. g. Jod-Stibäthyl zu vereinigen scheint. Einige Thatfachen, welche für die neue Betrachtungsweise sprechen, finden sich in dem Folgenden angeführt, wo wir hauptsächlich über das sicherste

Stibäthylverbindungen.

(1) Jahresber. f. 1850, 470. — (2) Jahresber. f. 1851, 501; f. 1853, 492; f. 1854, 533. — (3) J. pr. Chem. LXVI, 56; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XCVII, 329; Pharm. Centr. 1855, 839; Ann. ch. phys. [3] XLVI, 227.

Sbäthylver-  
bindungen.

Resultat von Merck's Untersuchungen, die Existenz von Verbindungen eines (jetzt als *Stibtriäthyl* bezeichneten) Radicals  $\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$  mit electronegativen Elementen nach gleichen Aequivalenten, berichten. Was Merck's Beweisführung zu Gunsten der neuen Betrachtungsweise im Ganzen betrifft, müssen wir, da ein Auszug sich nicht wohl geben läßt, auf die Abhandlung selbst verweisen.

Bei Mischung der Lösungen von Jod-Stibäthyl und Ammoniak in wasserfreiem Weingeist scheidet sich Nichts ab; bei dem Verdunsten der Lösung im leeren Raume über Schwefelsäure entweicht zuerst das überschüssige Ammoniak, dann krystallisirt eine Verbindung  $\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_9)_3, \text{J}$  und zuletzt Jodammonium. Dieselbe Verbindung bildet sich bei Einwirkung von Stibäthyl auf Jod-Stibäthyl. Wird von einer ätherischen Lösung des Stibäthyls die eine Hälfte genau mit Jod gesättigt und die Flüssigkeit nach Zusatz der anderen Hälfte in einer Kohlensäureatmosphäre verdunsten gelassen, so scheiden sich zuerst Krystalle von  $\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_9)_3, \text{J}$  aus, und später kleinere, leichter lösliche Krystalle von anderer Form, welche Merck als  $\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_9)_3, \text{H}, \text{J}$  betrachtet. Die Verbindung  $\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_9)_3, \text{J}$ , Jod-Stibtriäthyl, krystallisirt, am besten aus der ätherischen Lösung, in farblosen harten glänzenden Octaëdern oder Tetraëdern; sie löst sich auch in Wasser und in Weingeist, ist geruchlos, und verändert sich nicht an der Luft. Bei Zusatz von Jodwasserstoffsäure zu ihrer Lösung bildet sich sogleich das (früher als  $\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_9)_3, \text{J}_2$ , jetzt als  $\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_9)_3, \text{J} + \text{HJ}$  betrachtete) s. g. Jod-Stibäthyl. — Das Jod-Stibtriäthyl zersetzt sich in wässriger Lösung mit Bromquecksilber zu sich ausscheidendem Jodquecksilber und gelöst bleibendem Brom-Stibtriäthyl. Eine entsprechende Zersetzung zeigt es mit Quecksilberchlorid; die nach der Zersetzung äquivalenter Mengen beider Substanzen filtrirte Flüssigkeit giebt nach dem Concentriren das Chlor-Stibtriäthyl  $\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_9)_3, \text{Cl}$  als eine weiße strahlige, äußerst zerfließliche Masse, aus deren Lösung auf Zusatz von Salzsäure sich sogleich das

s. g. Chlor-Stibäthyl (jetzt als  $\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{Cl} + \text{HCl}$  betrachtet) als farblose Flüssigkeit ausscheidet. — Wird das Jod-Stibtriäthyl in wässriger Lösung mit frischgefälltem Silberoxyd behandelt, so geht Stibtriäthyl-Oxyd in Lösung über; wird das Filtrat von etwas aufgelöstem Silberoxyd durch vorsichtigen Zusatz von Jodwasserstoffsäure befreit (Salzsäure ist nicht anwendbar, da das Chlorsilber etwas in wässrigem Stibtriäthyl-Oxyd löslich ist) und, zuletzt im leeren Raume über Schwefelsäure, verdunstet, so bleibt ein wasserheller dicker syrupartiger Rückstand, welcher sich leicht und unter starker Wärmeentwicklung in Wasser, leicht auch in Weingeist, aber nur wenig in Aether löst, geruchlos ist, intensiv bitter und beißend schmeckt, sich wie Kalilauge anfühlt, und bei  $100^\circ$  etwas flüchtig zu sein scheint. Das so dargestellte Stibtriäthyl-Oxyd ist eine starke Base; es fällt Kupferoxyd, Quecksilberoxyd und Bleioxyd aus ihren Salzen, ohne die Niederschläge im Ueberschusse zugesetzt wieder zu lösen; es verhält sich ebenso gegen die Salze des Manganoxyduls, Eisenoxyduls und Eisenoxyds; es fällt Zinkoxyd- und Thonerdesalze, und löst im Ueberschusse zugesetzt diese Niederschläge wieder auf. Es bildet Salze (diese wurden im Allgemeinen durch Zersetzung der entsprechenden Silbersalze mit Jod-Stibtriäthyl dargestellt), welche leichtlöslich in Wasser, wenig löslich in Weingeist sind, bitter schmecken und nicht brechenenerregend wirken. Das schwefels. Salz,  $\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$ , hinterblieb bei dem Verdunsten der Lösung als eine durchsichtige gummiartige, an der Luft leicht zerfließliche Masse; das salpeters. Salz  $\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{O}$ ,  $\text{NO}_3$  als eine nicht zerfließende strahlige Masse, deren Lösung in verdünnter Salpetersäure bei dem Abdampfen ein saures Salz (das früher s. g. salpeters. Stibäthyl-Oxyd) giebt; das kohlen. und das essigs. Salz konnten nicht krystallinisch erhalten werden. — Die mit Schwefelwasserstoff gesättigte weingeistige Lösung des Stibtriäthyl-Oxyds gab beim Verdunsten Krystalle der sonst als Schwefel-Stibäthyl bezeichneten, jetzt als  $\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{S} + \text{HS}$  betrachteten Verbindung.

Stibäthylver-  
bindungen.

Stibäthylum.

Es wurde in früheren Berichten erwähnt, daß Löwig und Schweizer (1) bei der Bereitung des Stibäthyls aus Antimonkalium und Jodäthyl manchmal Krystalle in dem zuerst Uebergehenden sich bilden sahen, welche sie für Jod-Stibäthyl  $\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_9)_3, \text{J}_2$  hielten, und daß später Landolt (2) durch die an der entsprechenden Methylverbindung erhaltenen Resultate dazu geführt wurde, diese Krystalle als  $\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_9)_4, \text{J}$ , dem Jod-Stibmethylum analog zusammengesetzt, zu betrachten. Die Bildung dieser Verbindung aus Jodäthyl und Stibäthyl und die anderen Verbindungen des in ihr enthaltenen Radicals, des *Stibäthylum*  $\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ , sind jetzt der Gegenstand von weiteren Untersuchungen R. Löwig's (3) gewesen.

Jodäthyl und Stibäthyl mischen sich in allen Verhältnissen, wirken indessen bei gewöhnlicher Temperatur nicht, oder (bei Gegenwart von Wasser) nur sehr langsam auf einander ein, während bei dem Erhitzen auf  $100^\circ$  in verschlossenen Gefäßen die Vereinigung zu *Jod-Stibäthylum* rasch und unter Wärmeentwicklung erfolgt. Zur Darstellung dieser Verbindung bringt Löwig eine Mischung gleicher Volume Jodäthyl und Stibäthyl in eine vorher mit Kohlensäure gefüllte Retorte, füllt den übrigen Raum derselben fast vollständig mit Wasser (mindestens der 6- bis 8fachen Menge von der der Mischung), schmilzt den Hals der Retorte zu und erhitzt diese 2 bis 3 Stunden lang in kochendem Wasser; die hierbei entstehende wässerige Lösung von Jod-Stibäthylum giebt nach langsamem Verdunsten auf dem Wasserbad (gelbliche Färbung wird durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniak verhütet) Krystalle. Diese sind bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels grofse durchsichtige hexagonale Säulen, bei dem Erkalten

(1) Jahresber. f. 1850, 471. — (2) Jahresber. f. 1851, 502. —

(3) J. pr. Chem. LXIV, 415; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XCVII, 322; Pharm. Centr. 1855, 385; Ann. ch. phys. [3] XLIV, 373; Chem. Gaz. 1855, 266; Chem. Soc. Qu. J. VIII, 260.

einer heifs gesättigten Lösung kleine spiefsige Nadeln, von <sup>Stibäthylum.</sup> der Zusammensetzung  $\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_9)_4, \text{J} + 3 \text{HO}$ ; das Krystallwasser entweicht bei  $100^\circ$ . (Manchmal, namentlich aus der warmen Lösung, scheidet sich nach Löwig ein Theil des Salzes in warzenförmigen Krystallbüscheln von der Zusammensetzung  $2 [\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_9)_4, \text{J}] + 3 \text{HO}$  ab.) Das Salz ist geruchlos, es schmeckt intensiv bitter; 100 Th. Wasser lösen bei  $20^\circ$  19,02 wasserfreies Salz; es löst sich leichter in wasserfreiem Weingeist, wenig in Aether. — Bei Zusatz von wässerigem Quecksilberchlorid zu einer Lösung von Jod-Stibäthylum entsteht ein weifser, bei gelinder Wärme zu öligcr Flüssigkeit schmelzender Niederschlag; wird in der Wärme das Quecksilberchlorid so lange vorsichtig zugesetzt, als sich ölige Tropfen ausscheiden, so enthält die Flüssigkeit reines Chlor-Stibäthylum, und das Gefällte ist eine Verbindung  $3 \text{HgJ} + \text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_9)_4, \text{J}$ . Letztere löst sich nicht in Wasser noch in Aether, schwierig in kochendem Weingeist, und scheidet sich aus der letzteren Lösung in weifsen hexagonalen Säulen aus, die sich an der Luft nicht verändern; die krystallisirte Verbindung schmilzt in Wasser von etwa  $70^\circ$  zu einer hellgelben öartigen Flüssigkeit, die im Wasser erkaltend zu einer weiflichen, allmählig (namentlich beim Berühren und Ritzen) sich röthenden Masse wird; aus der Lösung der roth gewordenen Verbindung in kochendem Weingeist scheiden sich wieder die weifsen Krystalle aus. — Jod-Stibäthylum wird aus seiner Lösung durch zugesetztes Jodquecksilber vollständig ausgefällt; wird frisch gefälltes Jodquecksilber zugesetzt, so lange die Farbe desselben sich verändert, und der Ueberschufs durch Zusatz von etwas Jod-Stibäthylum und längeres Schütteln mit warmem Wasser entfernt, so erhält man die Verbindung  $3 \text{HgJ} + 2 [\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_9)_4, \text{J}]$ , welche beim Erwärmen zu einer gelben öligen Flüssigkeit schmilzt, in Wasser und in Aether unlöslich, in kochendem Weingeist schwierig löslich ist und aus letzterer Lösung in weifsen Säulen krystallisirt (die krystallisirte Verbindung er-



**Stibäthylum.** **starrt** nach dem Schmelzen in Wasser zu einer grünlich-gelben, aber sich nicht röthenden, wachsartigen Masse).

*Chlor-Stibäthylum*, wie S. 583 angegeben durch genaue Zersetzung von 4 Aeq. Jodverbindung mittelst 3 Aeq. Quecksilberchlorid in Lösung erhalten, krystallisirt aus dieser über Schwefelsäure in wasserhaltigen leichtzerfließlichen Nadeln; es schmeckt sehr bitter, löst sich auch in Weingeist, und ist bei 100° getrocknet ein weißes Pulver von der Zusammensetzung  $\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_9)_4, \text{Cl}$ . — Aus der Mischung der Lösungen von 1 Aeq. Jod-Stibäthylum und 3 Aeq. Quecksilberchlorid scheidet sich im Wasserbad die S. 583 besprochene Joddoppelverbindung und aus der wässrigen Flüssigkeit beim Erkalten und Verdunsten ein Doppelsalz  $3 \text{HgCl} + \text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_9)_4, \text{Cl}$  in weißen, in Wasser und in Weingeist löslichen, in Aether unlöslichen Krystallen aus. Eine concentrirte Lösung von Quecksilberchlorid fällt aus einer concentrirten Lösung von Chlor-Stibäthylum ein in Wasser schwer lösliches weißes Pulver  $3 \text{HgCl} + 2[\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_9)_4, \text{Cl}]$ . — Aus einer mit Platinchlorid versetzten verdünnten weingeistigen Lösung von Chlor-Stibäthylum scheiden sich beim Verdunsten gelbe luftbeständige, in Wasser und in Weingeist lösliche Krystalle  $3 \text{PtCl}_2 + 2[\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_9)_4, \text{Cl}]$  ab.

*Brom-Stibäthylum* krystallisirt aus der mit Bromwasserstoffsäure gesättigten Lösung des Stibäthylum-Oxyds in wasserhaltigen (das Wasser entweicht bei 100°), nicht zerfließlichen, in Weingeist und in Wasser leicht löslichen weißen Nadeln. Bromlösung fällt aus der Lösung von Stibäthylum-Oxyd eine röthliche ölige Flüssigkeit, und in Lösung bleibt Brom-Stibäthylum; die wässrige Lösung der öligen Flüssigkeit hinterläßt bei dem Abdampfen ein krystallinisches Pulver, wahrscheinlich broms. Stibäthylum-Oxyd.

Bei Zersetzung des Jod-Stibäthyliums in wässriger oder weingeistiger Lösung mittelst frisch gefällten Silber-

oxyds wird das *Stibäthylum-Oxyd* frei; das (von einer <sup>Stibäthylum.</sup> Spur gelösten Silberoxyds durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure zu befreiende) Filtrat hinterläßt nach dem Verdunsten bei 100° und dann im leeren Raum über Schwefelsäure das Oxydhydrat als eine fast farblose dickkölige, bei 100° anscheinend etwas flüchtige, aber nicht unzersetzt destillirbare, intensiv bittere, in Wasser und in Weingeist nach jedem Verhältniß lösliche, in Aether unlösliche Flüssigkeit. Das Stibäthylum-Oxyd ist eine starke Base, bläut geröthetes Lackmus und treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus. Es fällt die Oxyde, ohne im Ueberschuß zugesetzt sie wieder zu lösen, aus den Salzen des Kupferoxyds, Silberoxyds, Quecksilberoxyds, Manganoxyduls, Eisenoxyduls, Chromoxyds und der Magnesia; es fällt Zinkoxyd- und Thonerdesalze, und löst im Ueberschusse zugesetzt die Niederschläge wieder auf; es zersetzt nicht die Kalk- oder Barytsalze. Es bildet mit den Säuren neutrale und saure Salze, die meistens zerfließlich, alle in Wasser und in Weingeist löslich sind und intensiv bitter schmecken. — Durch Zersetzung äquivalenter Mengen von Jod-Stibäthylum und schwefels. oder salpeters. Silberoxyd, und Verdunsten des Filtrats im leeren Raum über Schwefelsäure wurden erhalten das schwefels. Salz in kleinen harten, äußerst zerfließlichen Krystallen  $\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$ , und das salpeters. Salz in zerfließlichen farblosen Nadeln  $\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{O}$ ,  $\text{NO}_3$ ; das kohlen. Salz bildet eine zähe, an der Luft sogleich zerfließende Masse. Durch Mischung heißer Lösungen äquivalenter Mengen von Jod-Stibäthylum und ameisens. oder essigs. Bleioxyd, und Krystallisirenlassen der noch heiß vom ausgeschiedenen Jodblei abfiltrirten Flüssigkeit wurden erhalten das ameisens. und das essigs. Salz in wasserfreien farblosen Nadeln. Durch Verdunsten einer mit der Säure im richtigen Aequivalentverhältniß versetzten Lösung von Stibäthylum-Oxyd wurden erhalten das bernsteins. Salz als eine syrupdicke, nicht krystallisirende Masse; das neutrale oxals. Salz als eine krystallini-

*Stibäthylum.* sche Masse; das neutrale weina. Salz als ein syropdicker, allmählig zu großen zerfließlichen Krystallen werdender Rückstand, und das saure weina. Salz in Büscheln feiner farbloser Nadeln.

*Schwefel-Stibäthylum*, durch Verdunsten der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung des Stibäthylum-Oxyds bei abgehaltener Luft dargestellt, ist eine gelbliche ölige, nicht krystallisirende, in Wasser und in Weingeist leicht lösliche Flüssigkeit, welche mit Metallsalzen ähnliche Reactionen wie Schwefelkalium zeigt.

*Stibamyle.* Die bei der Einwirkung von Jodamyl auf Antimonkalium sich bildenden Verbindungen sind von Berlé (1) untersucht worden. — Antimonkalium wurde unter Zusatz von etwas Sand gepulvert und in kleinen Glaskolben mit Jodamyl durchfeuchtet; es trat, meistens erst nach einigem Erwärmen, heftige Einwirkung unter starker Temperaturerhöhung und Verflüchtigung des überschüssigen Jodamyls ein. Der in den Kölbchen bei Abschlufs der Luft erkaltete, graue und pulverig zusammenhängende Rückstand wurde dann mit etwas Wasser aufgeweicht, in ein mit Kohlensäure gefülltes Gefäß entleert, und in diesem mit Aether ausgezogen; die ätherische Lösung wurde, nachdem sie sich bei ruhigem Stehen geklärt hatte, in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben mit etwas Wasser versetzt, und der Aether vollständig abdestillirt. Unter dem rückständigen Wasser blieb *Stibtriamyl*  $\text{Sb}(\text{C}_{10}\text{H}_{11})_3$ . Dieses ist eine durchsichtige, schwach gelbliche, unter 20° zähe, bei höherer Temperatur leichter bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem aromatischem Geruch, bitterem, etwas metallischem und lange nachhaltendem Geschmack, und 1,1333 spec. Gew. bei 17°. An der Luft raucht es stark, ohne sich indessen zu ent-

(1) J. pr. Chem. LXV, 385; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XCVII, 316; Pharm. Centr. 1855, 858; Ann. ch. phys. [3] XLV, 372; Chem. Ges. 1856, 68.

zünden; auf Fließpapier erhitzt es sich an der Luft bis <sup>Stibamyl.</sup> zum Verkohlen der Papierfaser; enthält es auch nur 2 pC. Amylalkohol oder Jodamyl beigemischt, so zersetzt es sich ohne zu rauchen oder sich merklich zu erwärmen. Es löst sich nicht in Wasser, schwer in wasserfreiem Alkohol, leicht in Aether. Auch bei längerem Erhitzen desselben mit Jodamyl in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° findet keine Vereinigung beider Körper statt. Das Stibtriamyl verbindet sich nach Berlé mit Sauerstoff, Jod u. a., indem sich 1 Aeq. des ersteren mit 2 Aeq. der letzteren Körper vereinigt (eine andere Betrachtungsweise dieser Verbindungen vgl. S. 579.) — Bei langsamem Verdunsten einer ätherischen Lösung des Stibtriamyls an der Luft hinterbleibt Stibtriamyl-Oxyd als graulich-gelbe zähe harzige Masse, die in der Wärme etwas flüssiger, bei stärkerem Erhitzen aber zersetzt wird, dem Radical ähnlich schmeckt und riecht, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Aether, leichtlöslich in wasserfreiem Alkohol ist (die alkoholische Lösung fällt aus den Salzen schwerer Metalle die Oxyde), und sich leicht in Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren zu Salzen löst, die aus ihrer alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt werden. Bei der Einwirkung der Luft auf reines Stibtriamyl scheidet sich ein weißes Pulver ab, welches sich in Wasser, Alkohol, Aether und Salzsäure nicht löst, in Salpetersäure unvollständig, in Königswasser langsam löst, erst in der Rothglühhitze zersetzt und nach Berlé's Vermuthung  $\text{Sb}(\text{C}_{10}\text{H}_{11})_3, \text{O}_2 + 2\text{SbO}_2$  ist; durch längere Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf dieses, in Weingeist zertheilte weiße Pulver wird dasselbe zu einem orangerothern, nach dem Trocknen braungelben, in Alkohol, Aether und Wasser unlöslichen, erst bei hoher Temperatur sich zersetzenden, beim Uebergießen mit rauchender Salpetersäure sich entzündenden Körper, nach Berlé  $\text{Sb}(\text{C}_{10}\text{H}_{11})_3, \text{S}_2 + 2\text{SbS}_2$ . — Chlor-Stibtriamyl  $\text{Sb}(\text{C}_{10}\text{H}_{11})_3, \text{Cl}_2$ , durch Lösen des Oxyds in Salzsäure und Ausfällen mit Wasser darge-

**Stibamyle.** stellt (1), ist eine gelbliche, zähflüssige, erst bei höherer Temperatur dünnflüssiger werdende durchscheinende Flüssigkeit, spec. schwerer als Wasser, löslich in Alkohol und in Aether, dem Radical ähnlich riechend und schmeckend. Die Jod- und die Bromverbindung werden in derselben Weise dargestellt, zeigen ähnliche Eigenschaften und haben entsprechende Zusammensetzung. — Eine dieser Haloïdverbindungen giebt, mit weingeistigem salpeters. Silberoxyd genau zersetzt, ein emulsionsartiges Filtrat, aus welchem sich bei ruhigem Stehen eine untere rothe ölarartige und eine obere hellgelbe Schichte absondern; letztere giebt bei langsamem Verdunsten feine, sternförmig gruppirte, weisse, bei etwa 20° schmelzende Krystalle von salpeters. Stibtriamyl-Oxyd  $\text{Sb}(\text{C}_{10}\text{H}_{11})_3\text{O}_2$ , 2  $\text{NO}_2$  (der einzigen krystallisirbaren Verbindung des Stibtriamyls), und ebensolche Krystalle bilden sich allmählig in der Lösung des rothen Oels in viel wässrigem Weingeist. Dieses Salz löst sich in wässrigem Weingeist (das geschmolzene weniger leicht, als das krystallisirte), nicht in Wasser oder Aether; es schmeckt eigenthümlich metallisch. Das schwefels. Salz wurde als ein ölarziger Körper erhalten.

Wenn die durch Einwirkung von Jodamyl auf Antimonkalium resultirende Masse nicht mit Aether ausgezogen, sondern in einer Kohlensäureatmosphäre destillirt wurde, so ging eine Flüssigkeit über, die sich, nach der Rectification über Antimonkalium um noch vorhandenes Jodamyl zu beseitigen, als die Auflösung eines für sich gasförmigen Kör-

(1) Zur Darstellung von reinem Chlor-Stibtriamyl aus Stibtriamyl, welches Amylalkohol (aus unreinem Jodamyl) oder Jodamyl beigemischt enthält, löst man das unreine Radical in Aether-Weingeist, setzt vorsichtig weingeistiges Brom zu so lange Entfärbung stattfindet, füllt mittelst Wasser das gebildete Brom-Stibtriamyl aus, verwandelt es durch Silberoxyd bei Gegenwart von Weingeist in Stibtriamyl-Oxyd, fällt dieses durch Wasser, löst es in Salzsäure und Weingeist, schlägt das Chlor-Stibtriamyl mittelst Wasser nieder, und trocknet es bei 100° und mittelst Chlorcalcium (es hält etwas Wasser und Alkohol hartnäckig zurück).

pers in Stibbiamyl  $\text{Sb}(\text{C}_{10}\text{H}_{11})_2$  erwies. Die Flüssigkeit Stibbiamyle. liefs nämlich bei  $80^\circ$  ein farbloses, eigenthümlich riechendes, mit leuchtender Flamme und unter Ausstofsung eines Rauchs von Antimonoxyd brennendes, in Wasser nicht lösliches, aber bei längerer Berührung damit den Antimongehalt verlierendes Gas entweichen, und das Rückständige war *Stibbiamyl*. Dieses ist eine aromatisch riechende, bitter schmeckende, ziemlich leicht bewegliche, grünlich-gelbe Flüssigkeit von gröfserem spec. Gew. als das des Wassers, unlöslich in Wasser, nach allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol und mit Aether. Es zeigt an der Luft weder Rauchen noch Erwärmung, brennt nach dem Anzünden mit leuchtender Flamme und Bildung eines Rauchs von Antimonoxyd, explodirt beim Erhitzen in reinem Sauerstoffgas heftig, und wird durch rauchende Salpetersäure unter starker Wärmeentwicklung zersetzt. Die Zusammensetzung entsprach der Formel  $\text{Sb}(\text{C}_{10}\text{H}_{11})_2$ . Bei dem Verdunsten der ätherischen Lösung an der Luft tritt Oxydation und zugleich Absorption von Kohlensäure ein; bei längerem Erhitzen des Stibbiamyls in einem Strom von Kohlensäure auf  $100^\circ$  glaubt Berlé das kohlens. Salz  $\text{Sb}(\text{C}_{10}\text{H}_{11})_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  als eine zähflüssige, im Uebrigen dem reinen Radical sehr ähnliche Flüssigkeit erhalten zu haben. Von den Verbindungen des Stibbiamyls giebt er noch an, dafs die Haloïdsalze klebrige Flüssigkeiten sind, und dafs das schwefels. und das salpeters. Salz aus ihrer alkoholischen Lösung durch Wasser schleimig niedergeschlagen, aber beim Trocknen zu amorphen festen Körpern werden.

Mit den Resultaten von Berlé's Untersuchungen stimmen einige andere Angaben nicht überein. Nach einer vorläufigen Mittheilung von Werther (1) fand Scheibler, dafs sich von der durch Einwirkung von Jodamyl auf Antimonkalium in einer Kohlensäureatmosphäre erhaltenen Masse Nichts abdestilliren läfst, ohne dafs tief eingreifende Zer-

(1) J. pr. Chem. LXIV, 505.

**Stibamyle.** setzung erfolgt; durch Ausziehen dieser Masse mit Aether wurde eine Lösung erhalten, bei deren Verdunsten an der Luft sich ein in Aether unlösliches und ein in Aether lösliches Oxyd eines Radicals zu bilden schien, und beide gaben krystallisirbare Salze. Die ausführlichere Mittheilung über diese Untersuchungen ist noch nicht erfolgt. — Nach Versuchen von C. Cramer (1), die schon vor mehreren Jahren angestellt, jetzt aber erst in weiterem Kreise bekannt geworden sind, läßt sich das *Stibtriamyl* (Stibamyl) allerdings durch Destillation der Masse, welche sich bei Einwirkung des Jodamyls auf Antimonkalium bildet, und Rectification des Destillats über Antimonkalium darstellen; er erhielt auf diese Art eine wasserhelle, ziemlich dünne Flüssigkeit, von unangenehmem, zwiebelartigem und zum Husten reizendem Geruch, von 1,0587 spec. Gew., leicht löslich in Aether und Weingeist, unlöslich in Wasser, von einer der Formel  $\text{Sb}(\text{C}_{10}\text{H}_{11})_3$  entsprechenden Zusammensetzung; diese Flüssigkeit rauchte an der Luft, ohne sich indessen zu entzünden, und bildete (bei dem Verdunsten der ätherischen Lösung?) eine durchsichtige firnifsartige, später fest werdende Masse von bitterem Geschmack. Die Jodverbindung  $\text{Sb}(\text{C}_{10}\text{H}_{11})_3, \text{J}_3$  und die entsprechend zusammengesetzten Brom- und Chlorverbindungen wurden als gelbliche ölige Flüssigkeiten erhalten.

**Phosphor-  
äthyle.**

Berlé (2) machte einige vorläufige Mittheilungen über die Verbindungen des Phosphors mit Aethyl. Er versuchte zuerst, solche Verbindungen durch Einwirkung von Jodäthyl auf Phosphornatrium darzustellen. Das Phosphornatrium läßt sich nicht durch directe Vereinigung der Bestandtheile erhalten, da die Porcellangefäße der stattfindenden Wärmeentwicklung nicht widerstehen; es läßt sich nicht erhalten durch Einwirkung von Phosphordämpfen auf weifaglhenden

(1) Aus den Verhandl. d. naturforsch. Gesellsch. zu Zürich vom 12. Mai 1851 in Pharm. Centr. 1855, 465. — (2) J. pr. Chem. LXVI, 73; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XCVII, 334.

Phosphor-  
äthyle.

verkohlten Weinstein, oder von Kohle auf phosphors. Natron; es läßt sich zwar erhalten durch allmäligen Zusatz von Phosphor zu Natrium, das unter Steinöl geschmolzen ist (die frei werdende Wärme kann sich bis zur Entzündung des Steinöls steigern), aber die so sich ergebende schwarze körnig-pulverige Masse läßt sich vom anhängenden Steinöl nicht vollständig befreien. Jodäthyl wirkte auf dieselbe erst beim Erhitzen ein, und dann ging (die Operation wurde bei Abschlufs der Luft in einer Kohlensäureatmosphäre vorgenommen) zuerst überschüssiges Jodäthyl, später eine gelbe, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit über, welche Berlé für Phosphorthriäthyl  $P(C_4H_9)_3$  hält, da dieselbe mit Jodäthyl erwärmt zu einer gelblich-weißen krystallinischen Masse erstarrte, deren Jodgehalt dem von der Formel  $P(C_4H_9)_4$ , J geforderten nahezu entsprach. Keine der Verbindungen liefs sich indessen auf diese Weise rein erhalten. — Er versuchte dann, solche Verbindungen durch Erhitzen von Jodäthyl, Phosphor und Natrium in zugeschmolzenen Glasröhren auf  $100^\circ$  zu erhalten. Bei einem Versuch war nach 6stündigem Erhitzen eine feste Masse gebildet; beim Oeffnen der Röhre entwich ein brennbares Gas; die Masse wurde mit wenig Wasser ausgezogen und dann Aether und Alkohol zugesetzt; die von der wässerigen Schichte getrennte ätherisch-alkoholische Lösung gab beim Verdunsten undeutliche Krystalle, welche aus Wasser umkrystallisirt Nadeln lieferten, deren Jodgehalt mit dem von der Formel  $P(C_4H_9)_3$ , J + HJ nahe übereinstimmte. Bei einer Wiederholung des Versuchs in größerem Mafsstab trat Explosion ein. — Phosphor löst sich in Jodäthyl in der Wärme reichlich, aber auch bei mehrtägigem Erhitzen der Lösung auf  $100^\circ$  wird Phosphoräthyl nicht gebildet.

Wöhler und Dean (1) haben Untersuchungen über Tellurmethylo.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 283; Sill. Am. J. [2] XIX, 818; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 193; J. pr. Chem. LXIV, 249; Compt. rend. XL, 18; Instit. 1855, 29; Ann. ch. phys. [3] XLIII, 284; Chem. Soc. Qu. J. VIII, 164; Chem. Gaz. 1855, 41.



**Tellurmethyl.** das Tellurmethyl mitgetheilt. Dasselbe wurde in ähnlicher Weise wie das Telluräthyl (1), durch Destillation von Tellurkalium mit einer ziemlich concentrirten Lösung von methylätherschwefels. Baryt, dargestellt. Es ist eine blafsgelbe, leicht bewegliche, in Wasser untersinkende und mit demselben nicht mischbare Flüssigkeit, von höchst unangenehmem knoblauchartigem, lange haftendem Geruch; es siedet gegen 82° und bildet einen gelben Dampf; an der Luft raucht es schwach in Folge einer Oxydation; angezündet verbrennt es mit leuchtender bläulich-weißer Flamme, unter Verbreitung eines dicken Rauches von telluriger Säure. Es verhält sich, gleich dem Telluräthyl (2), wie ein Radical. — Bei dem Erwärmen mit mäßig starker Salpetersäure löst sich zuerst ein Theil mit rothgelber Farbe, und dann bildet sich plötzlich, unter Entwicklung von Stickoxydgas und lebhafter Reaction, eine farblose Lösung von salpeters. Tellurmethyl-Oxyd, welches Salz nach vorsichtigem Verdunsten der Flüssigkeit in großen farblosen Prismen krystallisirt (3); dasselbe ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich; beim Erhitzen zersetzt es sich unter Verpuffung. — Das reine Tellurmethyl-Oxyd wird durch Zersetzung der mit etwas Wasser übergossenen Chlor- oder Jodverbindung mittelst frisch gefällten Siberoxyds und Verdunsten des Filtrats dargestellt. Es ist im trockenen Zustand undeutlich krystallinisch, zerfließt an der Luft, wobei es Kohlensäure anzieht, schmeckt sehr unangenehm, und ist geruchlos. Es reagirt stark alkalisch, entwickelt schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak aus Chlorammonium, und bildet in schwefels. Kupferoxyd einen blauen Niederschlag. Aus

(1) Jahresber. f. 1852, 592. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 509; f. 1852, 590. — (3) Manchmal, vermuthlich bei zu viel und zu starker Säure, wurde dieses Salz nicht krystallisirbar, sondern als klare amorphe Masse erhalten; es enthält alsdann etwas tellurige Säure, die auch die daraus auf Zusatz von Salzsäure sich abscheidende Chlorverbindung unreinigt.

seiner Lösung reducirt schweflige Säure sogleich Tellur-<sup>Tellurmethyl.</sup> methyl; Salzsäure fällt daraus weisses Chlor-Tellurmethyl und Jodwasserstoffsäure rothes Jod-Tellurmethyl. — Das schwefels. Salz, durch Sättigen des Oxyds mit Schwefelsäure dargestellt, krystallisirt in klaren grossen Würfeln, ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Die Salze mit Oxalsäure, Weinsäure, Essigsäure und Ameisensäure sind leichtlöslich. — Chlor-Tellurmethyl entsteht als dicker weisser Niederschlag bei Zusatz von Salzsäure zu der Lösung des salpeters. Salzes; es löst sich beim Erwärmen und krystallisirt dann bei dem Erkalten in langen dünnen Prismen. Es schmilzt bei 97°,5 und erstarrt krystallinisch; es scheint sich nicht unzersetzt verflüchtigen zu lassen, aber seine erwärmte Lösung riecht doch schwach knoblauchartig. Es löst sich leicht in Alkohol; mit Platinchlorid giebt es keinen Niederschlag. Wird es in Ammoniak gelöst, so bildet sich Tellurmethyl-Oxychlorür  $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} + \text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , das nach dem Verdunsten der Lösung von beigemischtem Chlorammonium durch Alkohol leicht getrennt werden kann, und in farblosen kurzen Prismen krystallisirt; Salzsäure fällt aus seiner Lösung das Chlortür. — Brom-Tellurmethyl entsteht ähnlich wie die Chlorverbindung, mit welcher es grosse Aehnlichkeit hat und wahrscheinlich isomorph ist. — Bei Zusatz von Jodwasserstoffsäure oder Jodkaliumlösung zu einer Lösung des salpeters. Tellurmethyl-Oxyds oder Chlor-Tellurmethyls entsteht ein citrongelber, alsbald zinnoberroth werdender Niederschlag (bei Anwendung warmer Lösungen scheidet sich der Niederschlag unmittelbar roth und krystallinisch aus) von Jod-Tellurmethyl, dessen Analyse der Formel  $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}$  entsprach. Diese Verbindung ist nur wenig löslich in kaltem, leichter löslich in warmem Wasser, reichlich mit röthlich-gelber Farbe löslich in heissem Alkohol; sie krystallisirt bei dem Erkalten der Lösungen in kleinen glänzenden zinnoberrothen Prismen, welche unter dem Mikroskop mit orangegelber Farbe durchsichtig sind und auf

**Tellurmethyl.** einzelnen Flächen blaue Farbe zeigen (1); das Pulver ist orangegeb. Bei dem Mischen der erkalteten alkoholischen Lösung mit dem gleichen Volum Wasser wird die Jodverbindung als citrongelber Niederschlag gefällt, welcher nach einigen Minuten zu zinnoberrothen Krystallblättchen wird. Bei 130° wird die Verbindung zu schwarzem Jodtellur. — Bei dem Verdunsten der Lösung des Oxyds in wässriger Blausäure blieb ersteres unverändert zurück. — Bei dem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung des Chlor-Tellurmethyls entsteht ein weißer flockiger Niederschlag, welcher später gelblich wird, indem die Flüssigkeit einen widrigen Geruch annimmt; bei der Destillation der Flüssigkeit geht mit dem Wasser ein übelriechendes schweres schwefelhaltiges Oel über. Bei Sättigung der Lösung des Tellurmethyl-Oxyds mit Schwefelwasserstoff entsteht eine schwache weißliche Trübung; wird nun destillirt, so scheidet sich Schwefel aus und ein gelbes Oel, anscheinend Tellurmethyl, geht über.

**Telluramyl.** Weitere, aus Mangel an Tellur und Selen unvollendet gelassene Untersuchungen haben Wöhler und Dean (2) über Telluramyl und Selenmethyl angestellt. — Bei der Destillation von Tellurkalium mit einer Lösung von amyliätherschwefels. Kalk ging mit dem Wasser eine schwerere rothgelbe Flüssigkeit über, die unlöslich in Wasser war und ähnlich wie Tellurmethyl und Telluräthyl, doch weniger stark und unangenehm, roch; dieselbe kochte bei 198° unter Zersetzung (selbst in einer Atmosphäre von Kohlensäure) und Ausscheidung von Tellur in kleinen glänzenden Prismen. Diese Flüssigkeit ergab (auch nach dem Lösen in erwärmter schwacher Salpetersäure und Ausfällen mittelst schwefligs.

(1) Haidinger (Wien. Acad. Ber. XV, 8), welcher die Verhältnisse dieser Verbindung genauer untersuchte, beobachtete mikroskopische rhomboëdische Blättchen von 127° und 53°. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 1; Chem. Centr. 1856, 69; J. pr. Chem. LXVIII, 142; Sill. Am. J. [2] XXI, 245.

Ammoniaks) nicht mit der Formel  $\text{TeC}_{10}\text{H}_{11}$  übereinstimmende Resultate (sie ergab nach dieser Behandlung 38,3 u. 39,5 pC. Kohlenstoff, 8,2 u. 7,4 pC. Wasserstoff, 35,4 u. 37,0 pC. Tellur) und war wohl nur ein Gemenge, dessen Hauptbestandtheil sich indessen wie ein Radical verhielt. Bei dem Erwärmen der Flüssigkeit mit mäßig starker Salpetersäure wurde sie rasch, unter Entwicklung von Stickoxydgas, zu einem farblosen schweren Oel, wahrscheinlich dem salpeters. Salz des Radicals im amorphen Zustand (aus der Lösung in vielem siedendem Wasser schieden sich manchmal luftbeständige, geruchlose, bei 40° schmelzende Krystalle mit 37,8 pC. Tellur, manchmal wieder ein Oel ab). Aus der Lösung des salpeters. Salzes reducirte schweflige Säure eine gelbrothe übelriechende Flüssigkeit; Salzsäure oder Chlornatrium fällte daraus eine Chlorverbindung als geruch- und farbloses schweres zähes Oel; in ähnlicher Weise wurde eine Bromverbindung als blafgelbes schweres Oel erhalten. Die Jodverbindung schied sich aus der anfangs entstehenden gelben Milch in dunkel-gelbrothen schweren halbflüssigen Tropfen ab, und war nicht krystallisirt zu erhalten; bei dem Kochen mit Alkohol wurde sie zu einem blafgelben geruchlosen amorphen Pulver, das sich in Ammoniak zinnoberroth färbte, sich beim Erwärmen darin löste und beim Erkalten wieder zinnoberroth ausschied; Salpetersäure schied daraus Jod ab. Durch Digestion der Chlorverbindung mit Silberoxyd und Wasser wurde ein in Wasser lösliches Oxyd von so stark alkalischen Eigenschaften erhalten, dafs es aus Chlorammonium Ammoniak entwickelte; es bildete mit Salzsäure die ölförmige Chlorverbindung, gab mit schwefliger Säure das Radical zu gelbrothen riechenden Oeltropfen reducirt, und mit Schwefelsäure neutralisirt nach dem Concentriren farblose zähe Tropfen, die nach dem Erkalten zu Gruppen kleiner Prismen wurden.

Selenmethyl wurde durch Destillation einer Auflösung von methylätherschwefels. Baryt mit Selenkalium darge-

Telluramyl.

Selenmethyl.

**Selenmethyl.** stellt (1) (die Mischung schäumt bei dem Erhitzen stark). Es ist eine röthlich-gelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit, schwerer als Wasser und darin unlöslich, von ähnlich unangenehmem Geruch wie das Selenäthyl; es ist leicht entzündlich und verbrennt mit bläulicher Selenflamme. Sein chemisches Verhalten scheint mehr dem des Schwefeläthyls als dem des Selenäthyls zu gleichen. Das Selenmethyl wird durch starke Salpetersäure leicht und unter Wärmeentwicklung gelöst; aus der Lösung wird durch Salzsäure Nichts gefällt, durch schweflige Säure ölförmiges Selenmethyl reducirt. Bei dem Concentriren der salpeters. Lösung durch Abdampfen tritt plötzlich unter Bildung von Stickoxydgas heftige Reaction ein, die sich bis zum Entzünden der Masse steigern kann; bei vorsichtigem Erwärmen kann indessen die Lösung bis zur Syrupdicke concentrirt werden, und sie giebt dann bei dem Erkalten farblose Prismen und erstarrt zuletzt ganz zu einer krystallinischen Masse. Die krystallinische Verbindung halten Wöhler und Dean für *methylselenige Säure*  $\text{HO}, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}, 2\text{SeO}_2$ . Dieselbe reagirt stark sauer, riecht unangenehm, schmeckt metallisch, schmilzt bei  $122^\circ$  und erstarrt wieder krystallinisch, zerfließt an der Luft, löst sich leicht in Wasser und in Alkohol. An der Luft erhitzt verbrennt sie mit blauer Selenflamme; in einer Röhre erhitzt giebt sie reizend riechende Dämpfe, selenige Säure, ein rothgelbes Oel und geschmolzenes Selen. Ihre Lösung wird durch Salzsäure nicht verändert; schweflige Säure reducirt daraus eine dunkel-

(1) Für die Bereitung von Selenkalium empfehlen Wöhler und Dean folgendes Verfahren. Selen wird durch Salpetersäure in selenige Säure verwandelt, die Lösung bis zur anfangenden Sublimation der letzteren zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, mit kohlens. Natron neutralisirt, hinreichend viel feines Kohlenpulver zugesetzt, und vollständig zur Trockne verdunstet, dann der Rückstand in einer Glasretorte allmählig erhitzt, wo noch lange vor dem Glühen die Reduction des selenigs. Kalis zu Selenkalium unter lebhafter Feuererscheinung und halber Schmelzung der Masse eintritt.

gelbrothe übelriechende Flüssigkeit, wahrscheinlich Selenomethyl. Zweifach-Selenmethyl. Sie giebt mit Ammoniak ein krystallinisches Salz, aus dessen Lösung durch Chlorbaryum das Barytsalz als weißer krystallinischer Niederschlag gefällt wird. Das Silbersalz, durch Sättigen der Säure mit kohlen. Silberoxyd bereitet, ist wenig löslich in kaltem Wasser; aus der Lösung in siedendem Wasser krystallisirt es in glänzenden Prismen (darin wurden gefunden 45,8 u. 45,9 pC. Silber; die Formel  $\text{AgO}, \text{C}_2\text{H}_3\text{O}, 2\text{SeO}_2$  verlangt 43,2 pC.), welche durch Licht und Wärme rasch geschwärzt werden und schon bei schwachem Erhitzen Selen und Selen Silber geben. — Eine mit Salzsäure vermischte Lösung der methylselenigen Säure giebt nach dem Verdunsten durchsichtige, nicht zerfließliche Prismen, welche Wöhler und Dean für *chlormethylselenige Säure*  $\text{HO}, \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}, 2\text{SeO}_2$  halten (die Analyse ergab dieser Formel nahe entsprechende Zahlen). Diese Verbindung (1) löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, sie schmeckt und riecht sehr unangenehm, schmilzt bei 88 bis 90° unter theilweiser Zersetzung zu einem braunen, amorph erstarrenden Oel, und giebt in einer Röhre erhitzt reducirtes Selen und ein gelbes Oel. Sie reagirt stark sauer; bei Einwirkung von Basen bildet sich ein Chlormetall neben einem methylselenigs. Salz. Schweflige Säure reducirt aus ihrer Lösung ein dunkelrothes Oel. — Eine dieser Chlorverbindung entsprechende Bromverbindung entsteht, wenn die Lösung der ersteren mit Bromwasserstoffsäure gemischt verdunstet wird; sie krystallisirt in gelblichen Prismen, die leicht zu einer dem Brom ähnlichen Flüssigkeit schmelzen. Bei Mischung der Lösung der Chlorverbindung mit Jodwasserstoffsäure oder Jodkalium entsteht die Jodverbindung, eine schwere, schwarze, grünlich metallisch glänzende Flüssigkeit, die unangenehm riecht, in

(1) Wöhler und Dean vermuthen, daß die von Joy (Jahresber. f. 1858, 497 f.) einmal erhaltenen farblosen Krystalle die entsprechende chloräthylselenige Säure waren.

Jodwasserstoffsäure und Jodkalium leicht löslich ist, und bei dem freiwilligen Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung keinen Rückstand hinterläßt.

Methyläther.

Nach Berthelot (1) verdichtet sich das Methyläthergas bei dem Einleiten in eine auf  $-36^{\circ}$  erkaltete Röhre zu einer bei  $-21^{\circ}$  siedenden Flüssigkeit.

Methylätherschwefelsäure.

A. H. Church (2) fand ein Gemenge von methylätherschwefels. Baryt und Kalk nach 22 monatlichem Aufbewahren gänzlich zersetzt; im untern Theil des Gefäßes fand sich schwefels. Baryt mit eingemengten traubenartigen Massen von schwefels. Kalk (wie Church vermuthet  $2(\text{CaO}, \text{SO}_3) + \text{HO}$ ), darüber krystallinischer Gyps, und oben eine unangenehm riechende sauer reagirende Flüssigkeit. Letztere gab nach dem Neutralisiren mit kohlen. Baryt, Beseitigen des sich ausscheidenden schwefels. Baryts und Abdestilliren der Flüssigkeit (das übergehende Wasser roch etwas aromatisch) methylätherschwefels. Baryt, welcher in Krystallen von der Zusammensetzung  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}, \text{BaO}, 2 \text{SO}_3 + 2 \text{HO}$  anschofs, sich aber von dem gewöhnlichen (isomeren) Salz durch gröfsere Beständigkeit unterschied (die concentrirte Lösung wurde auch bei längerem Kochen nicht verändert; die Krystalle konnten ohne Zersetzung bis über  $100^{\circ}$  erhitzt werden); Church erinnert an die auch bei (äthyl-)ätherschwefels. Baryt beobachtete stabilere Varietät (vgl. S. 602 f.). Die stabileren Varietäten des methylätherschwefels. und des ätherschwefels. Baryts unterscheiden sich nach Church von den gewöhnlichen Varietäten dieser Salze auch dadurch, dafs erstere mit salpeters. Quecksilberoxydul einen weifsen, letztere einen grauen Niederschlag geben. Church bespricht noch, dafs man geneigt sein könne, die stabileren Varietäten als ätherunterschwefels. Salze zu betrachten, wenn nicht die Resultate der Analyse

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 348; J. pr. Chem. LXVI, 388; Ann. Ch. Pharm. XCV, 306. — (2) Phil. Mag. [4] X, 40; J. pr. Chem. LXVII, 42.

dem im Wege stünden. — In einer anderen Mittheilung (1) Methylätherschwefelsäure. kommt Church zu den Resultaten: Die stabilere Modification der Methylätherschwefelsäure bilde sich bei der Einwirkung von Wasser auf schwefels. Methyloxyd; bei der Einwirkung von Wasser auf methylätherschwefels. Baryt bilde sich zunächst schwefels. Methyloxyd, welches dann sofort in der eben angegebenen Weise zersetzt werde; bei der Einwirkung von Wasser auf methylätherschwefels. Aethyloxyd bilden sich Methyl- und Aethylalkohol und die stabileren Modificationen der Methylätherschwefelsäure und Aetherschwefelsäure.

Chlormethyl verdichtet sich nach Berthelot (2) bei Chlormethyl. dem Abkühlen in einer auf  $-36^{\circ}$  erkalteten Röhre zu einer bei  $-22$  bis  $-20^{\circ}$  siedenden Flüssigkeit. Bei dem Durchleiten von Chlormethyl durch eine mit Bimssteinstücken gefüllte Röhre trat bei dunkler Rothglühe kaum Zersetzung ein, bei Hellrothglühe schied sich viel Kohle auf dem Bimsstein ab, eine sich condensirende Flüssigkeit ging über, und eine verhältnismäßig geringe Menge Gas entwickelte sich, welches nach dem Waschen mit Wasser bei Einwirkung von Brom keine erhebliche Volumverminderung erlitt; es wurden in ihm 55 pC. Sumpfgas, 18 Kohlenoxyd und 27 Wasserstoff gefunden.

Chautard (3) hat weitere Mittheilungen über die Chloroform. Einwirkung des Chlorkalks auf organische Substanzen und die Bildung von Chloroform gemacht. Während nach seinen früheren Versuchen (4) Terpentinöl und ähnliche flüchtige Oele bei der Einwirkung von Chlorkalk Chloroform und bei der Einwirkung von Bromkalk Bromoform liefern, geben die fetten Oele bei der Destillation mit Chlorkalk und Wasser, mit Ausnahme des Ricinusöls, kein Chloro-

(1) Phil. Mag. [4] XI, 68; J. pr. Chem. LXVIII, 45; Chem. Centr. 1856, 146. — (2) In der S. 598 angef. Abhandl. — (3) J. Pharm. [3] XXVII, 179; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 559. — (4) Jahresber. f. 1851, 501; f. 1852, 621.



**Chloroform.** form; auch Zucker und Stärkmehl liefert bei der (mit sehr großer Heftigkeit stattfindenden) Einwirkung von Chlorkalk kein Chloroform. — Ramdohr (1) empfiehlt als das beste Verhältniß zur Darstellung des Chloroforms, auf je 1 Th. Chlorkalk 4 Th. Wasser und  $\frac{1}{2}$  Th. Weingeist von 0,845 spec. Gew. anzuwenden (bei Anwendung von 15 Pfund Chlorkalk mit 22,64 pC. wirksamem Chlor erhalte man alsdann 1 Pfund Chloroform); er rührt den Chlorkalk vorher mit Wasser an, setzt am andern Tag den Alkohol zu, und erhitzt das Gemenge durch eingeleiteten oder die Blase aufsen bespülenden Dampf, bis die Einwirkung und das Ueberdestilliren des Chloroforms beginnt; nach Beendigung der freiwilligen Destillation treibt er noch etwas Wasser über. Walz (2), welcher seine Erfahrungen über die Darstellung des Chloroforms gleichfalls mitgetheilt hat, glaubt, daß bei größeren Mengen der Wasserzusatz zweckmäßig geringer genommen werde.

**Bromoform.** M. Hermann (3) hat nochmals die bei der technischen Gewinnung des Broms sich bildende flüchtige Substanz untersucht, welche er früher (4) als  $C_2HBr_3$  betrachtet hatte. Diese Substanz geht bei der Darstellung des Broms aus den letzten Antheilen der aus den Schönebecker Salzsoolen gewonnenen Mutterlaugen neben dem freien Brom als ölartige Flüssigkeit über und bleibt, da sie weniger flüchtig ist als das Brom, in der ersten der angewendeten Vorlagen zurück. Durch fractionirte Destillation, auch in einer Atmosphäre von Kohlensäure, konnte daraus keine Flüssigkeit von constantem Siedepunct erhalten werden. Bei dem Erkalten der Flüssigkeit auf  $-20^\circ$  bildete sich in derselben eine reichliche Menge weißer Krystallblätter, welche durch wiederholtes Schmelzen, Erkalten und Abgießen des flüssig

(1) Arch. Pharm. [2] LXXXIII, 280; Pharm. Centr. 1855, 654. — (2) N. Jahrb. Pharm. IV, 265. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCV, 211; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 373; Chem. Soc. Qu. J. VIII, 286. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1853, 331.

Bleibenden gereinigt wurden. Die so erhaltenen Krystalle <sup>Bromoform.</sup> schmelzen bei  $-9^{\circ}$  zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit von zuckerigem, lang anhaltendem, später brennendem Geschmack, welche sich an der Luft unter rother Färbung durch freiwerdendes Brom etwas zersetzt, bei der Destillation (selbst in einem Strom von Kohlensäure) unter Bildung einer geringen Menge des früher (1) beschriebenen Bromkohlenstoffs zersetzt wird, und bei Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht allmählig vollständig sich zu festem Chlorkohlenstoff umwandelt. Die Zusammensetzung dieser bei  $-9^{\circ}$  schmelzenden Verbindung war die des *Bromoforms*  $C_2HBr_3$ , und Hermann fand auch die Eigenschaften dieser Verbindung mit denen eines von Merck auf gewöhnliche Weise dargestellten Bromoforms übereinstimmend; die Bildung der ersteren Verbindung erklärt er aus der Einwirkung des freien Broms auf die in der Soolenmutterlauge in reichlicher Menge enthaltenen organischen Substanzen. Nach Hermann's Versuchen wird das Bromoform durch Aetzkali (die Einwirkung erfolgt allmählig, unter einer sich bis zum Ueberdestilliren von Bromoform steigenden Erwärmung) zu Bromkalium, Wasser und Kohlenoxydgas zersetzt ( $C_2HBr_3 + 3 KO = 3 KBr + HO + 2 CO$ ); bei Einwirkung von alkoholischer Kalilösung entwickelt sich neben dem Kohlenoxydgas auch ölbildendes Gas in wechselnden Mengen, welches letztere Hermann als durch katalytische Einwirkung aus dem Alkohol gebildet betrachtet (2). — Der von dem auskrystallisirten Bromoform abgegossene und nach öfterem Erkalten und Trennen von dem Ausgeschiedenen bei  $-20^{\circ}$  flüssig bleibende Theil der ursprünglichen Substanz war nicht durch fractionirte Destillation zu zerlegen oder zu einem constanten Siedepunct zu bringen; eben so wenig gelang es, durch Anwen-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 381. — (2) Die Angabe von Dumas, daß das Bromoform durch Kalilauge zu Bromkalium und ameisens. Kali zersetzt werde, fand Hermann nicht bestätigt.

**Bromoform.** dung von Reagentien aus ihm reine Bestandtheile darzustellen: Nach seinem Verhalten zu alkoholischer Kalilösung (mit welcher er unter Entwicklung von Kohlenoxydgas nur Bromkalium bildet) und seiner Zusammensetzung (0,44 pC. Wasserstoff, 5,44 Kohlenstoff, 94,12 Brom) hält ihn Hermann für eine Mischung von Bromoform und dem Bromkohlenstoff  $C_2Br_2$ .

**Alkohol.** Berthelot (1) hat nachgewiesen, daß aus ölbildendem Gas (Elaöl) Alkohol regenerirt werden kann. Gereinigtes ölbildendes Gas — aus Schwefelsäure und Alkohol dargestellt und von Weingeist und Aetherdämpfen gereinigt, oder aus seiner Jodverbindung durch Einwirkung von Quecksilber und Salzsäure dargestellt — wird bei andauerndem Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure unter Bildung von Aetherschwefelsäure absorhirt (2); aus der Flüssigkeit kann dann durch Verdünnung mit dem 5- bis 6fachen Volum Wasser und Destillation sofort wässriger Weingeist erhalten, oder es können aus ihr ätherschwefels. Salze und mittelst dieser durch Erhitzen mit Salzen organischer Säuren zusammengesetzte Aetherarten dargestellt werden. Der aus solcher Flüssigkeit dargestellte ätherschwefels. Baryt bildet Krystalle von der Zusammensetzung  $BaO$ ,  $C_4H_5O$ ,  $2 SO_3$  +  $2 HO$ , läßt sich im leeren Raum entwässern ohne sauer reagirend zu werden, und in wässriger Lösung sich ohne Zersetzung zur Trockne eindampfen; es wird also die stabilere Varietät (3) des ätherschwefels. Baryts gebildet. Auch

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIII, 385; J. pharm. [3] XXVII, 329; im Ausz. Compt. rend. XL, 102; Instit. 1855, 18; J. pr. Chem. LXV, 274; Pharm. Centr. 1855, 109; Ann. Ch. Pharm. XCIV, 78; Chem. Gaz. 1855, 61. Thénard's Bericht Compt. rend. XL, 222. — (2) Die Schwefelsäure absorhirt ihr 120faches Volum an ölbildendem Gas. — (3) Gerhardt's parathions. Baryt. Gerhardt (Compt. rend. des travaux de chimie, 1845, 176) hatte gefunden, daß diese stabilere Varietät erhalten wird, wenn man eine Lösung des gewöhnlichen ätherschwefels. Baryts bis zur Sauerwerden und zur Ausscheidung von schwefels. Baryt kocht, dann filtrirt, das Filtrat mit kohlens. Baryt neutralisirt und krystallisiren läßt. Vgl. auch S. 598 f.

das mit der durch Absorption von ölbildendem Gas in Schwefelsäure erhaltenen Aetherschwefelsäure dargestellte Kalksalz schien stabiler zu sein, als das auf gewöhnliche Art dargestellte; seine Krystalle ergaben die Zusammensetzung  $\text{CaO}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$ ,  $2 \text{SO}_3 + 2 \text{HO}$ . Die stabilere Varietät von ätherschwefels. Salzen entsteht auch, wenn man zu ihrer Darstellung eine Mischung von 1 Vol. Alkohol und 3 bis 4 Vol. Schwefelsäure anwendet, aus welcher man den größten Theil des sich bilden könnenden ölbildenden Gases entwickelt hat (mit solcher Flüssigkeit hatte Regnault die s. g. *althions.* Salze dargestellt, welche Berthelot mit den stabileren ätherschwefels. Salzen als identisch zu betrachten geneigt zu sein scheint). Bei der Einwirkung der gewöhnlichen Schwefelsäure auf ölbildendes Gas wie auf Aether oder Alkohol entsteht als wesentliches Product Aetherschwefelsäure, und neben dieser nur unbedeutende Mengen von Isäthionsäure oder einer dieser ähnlichen Säure, während bei der Einwirkung von wasserfreier oder rauchender Schwefelsäure auf ölbildendes Gas, Aether oder Alkohol Isäthionsäure entsteht; aus den ätherschwefels. Salzen lassen sich Aethylverbindungen (Alkohol und Aetherarten) darstellen, während dies mit den isomeren isäthions. Salzen nicht gelingt. Ein Versuch, ob sich ätherschwefels. Kalk durch Auflösen in einer großen Menge rauchender Schwefelsäure zu isäthions. Salz umwandeln lasse, gab ein negatives Resultat: die kalt bereitete Lösung gab nach mehrtägigem Stehen nach dem Neutralisiren mit kohlen. Kalk wieder das ursprüngliche ätherschwefels. Salz. — Auch ölbildendes Gas, welches aus Leuchtgas (durch Ueberleiten desselben über Jod, Waschen des entstehenden Products mit kalter Kalilösung und Erhitzen der so erhaltenen schwarzen kohligen Masse mit wässerigem Kali) dargestellt war, gab bei der Absorption in Schwefelsäure Aetherschwefelsäure, aus deren Barytsalz durch Erhitzen mit benzoës. Kali Benzoësäureäther gewonnen wurde, welcher seinerseits mit wässerigem Kali bei 100° behandelt Weingeist lieferte; es wurde hier zum ersten

**Alkohol.** Male Weingeist dargestellt, bei dessen Bildung keine Gährung mitgewirkt hatte (1).

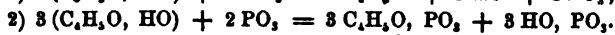
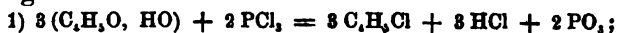
Ueber ein für russische Verhältnisse bestimmtes Alkoholometer hat Kupffer (2) Mittheilungen gemacht.

**Aether.** Béchamp (3) hat, im Anschluß an seine S. 504 f. besprochenen Untersuchungen über die Einwirkung des Phosphorchlorürs  $\text{PCl}_3$  auf die s. g. Hydrate einbasischer Säuren, auch die Einwirkung dieses Körpers auf verschiedene Aetherarten untersucht, um neue Anhaltspuncte zu gewinnen, welche Constitution man diesen Verbindungen beizulegen habe. Wie die Einwirkung des Phosphorchlorürs auf s. g. Essigsäurehydrat ihm den Beweis abzugeben scheint, daß man letzteres als aus wasserfreier Essigsäure und Wasser bestehend zu betrachten habe — sofern das s. g. Essigsäurehydrat sich hier gerade so verhält, wie es eine Mischung von wasserfreier Essigsäure und Wasser thun würde —, glaubt er auch aus der Einwirkung des Phosphorchlorürs auf Aetherarten den Beweis abnehmen zu müssen, daß diese als salzartige Verbindungen, der Alkohol als das Hydrat des Aethyloxyds zu betrachten seien. — Essigs. Aethyloxyd mischt sich, im reinen Zustand unter kaum merklicher Temperaturerhöhung, mit Phosphorchlorür  $\text{PCl}_3$ , nach allen Verhältnissen; bei gewöhnlicher Temperatur tritt keine Reaction ein, auch nicht bei dem Erwärmen der Mischung in zugeschmolzenen Röhren auf  $100^\circ$ , aber bei  $160$  bis  $180^\circ$  bekleidet sich die Röhre mit phosphoriger

(1) Marx (J. pr. Chem. LXV, 92; Pharm. Centr. 1855, 608) erinnert daran, daß Hennell (Phil. Trans. 1828, 365) angegeben hatte, ölbildendes Gas verbinde sich mit Schwefelsäure zu Aetherschwefelsäure, aus welcher dann Alkohol oder Aether dargestellt werden könne. Später war die Ansicht vorherrschend geworden, die Schwefelsäure nehme aus dem ölbildenden Gas hauptsächlich den beigemengten Alkohol- und Aetherdampf auf, und absorbire von dem reinen Gase nur wenig. Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., IV, 722. — (2) Compt. rend. annuel de l'observatoire physique central de Russie, année 1853, 14. — (3) Compt. rend. XLI, 28; Instit. 1855, 240; J. pr. Chem. LXVI, 79.

Aether.

Säure und nach 24stündigem Erhitzen ist die Einwirkung vollendet. Die alsdann in der Röhre befindliche Flüssigkeit besteht, abgesehen von etwas der Zersetzung entgangener Substanz, aus Chloräthyl und Chloracetyl; Chlorwasserstoff bildet sich bei dieser Einwirkung nicht, welche nach Béchamp entsprechend der Gleichung  $3(C_4H_5O, C_4H_5O_2) + 2PCl_3 = 3C_4H_5Cl + 3C_4H_5O_2Cl + 2PO_3$  vor sich geht. — Gewöhnlicher Aether mischt sich wenn wasserfrei ohne merkliche Erwärmung (bei Gehalt an Wasser oder Alkohol unter äußerst heftiger Einwirkung) mit Phosphorchlorür  $PCl_3$  nach allen Verhältnissen; bei dem Erhitzen der Mischung in zugeschmolzenen Röhren trat erst bei 180 bis 200° Einwirkung ein, nach 20stündigem Erhitzen zeigte sich die Röhre mit einer dicken Kruste überzogen und eine reichliche Menge von Chloräthyl gebildet ( $3C_4H_5O + PCl_3 = 3C_4H_5Cl + PO_3$ ); bei der hohen Temperatur war ein Theil der ausgeschiedenen phosphorigen Säure zu Phosphorsäure und rothem Phosphor zersetzt. — Béchamp hat auch die Einwirkung von Phosphorchlorür auf wasserfreien Weingeist nochmals untersucht (1). Die Einwirkung bei dem Zutropfeln des Chlorürs zu dem Weingeist, auch wenn letzterer sich in einer mittelst einer Kältemischung kalt gehaltenen Retorte befindet, ist äußerst heftig. Es entwickelte sich etwas Chlorwasserstoff, welcher in noch größerer Menge bei dem nachherigen Erwärmen des Einwirkungsproductes auftrat; es bildete sich viel Chloräthyl, bei stärkerem Erhitzen des noch Rückständigen ging, doch nur in geringer Menge, phosphorigs. Aethyloxyd  $3C_4H_5O, PO_3$  (2) über, und wasserhaltige phosphorige Säure blieb zurück. Béchamp glaubt, daß die Einwirkung des Phosphorchlorürs  $PCl_3$  auf den Alkohol in zwei Phasen vor sich gehe :



(1) Vgl. Williamson's und Railton's Untersuchung im Jahresber. f. 1854, 562. — (2) Vgl. daselbst.

Perchlor-  
äther.

Malaguti (1) hat die Einwirkung des s. g. Perchloräthers  $\text{C}_4\text{Cl}_8\text{O}$  auf die Salze organischer Säuren untersucht. Destillirt man ein Gemenge gleicher Aequivalente Perchloräther und ameisens. Alkali, ameisens. Natron z. B., so erhält man Chlorkohlenstoff  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ , Kohlensäure, Wasser und Chlormetall ( $\text{C}_4\text{Cl}_8\text{O} + \text{C}_2\text{HNaO}_4 = 2\text{CO}_2 + \text{HO} + \text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{NaCl}$ ). Bei einem gleichen Versuch mit geschmolzenem essigs. Natron wurden Chlorkohlenstoff  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ , krystallisirbare Essigsäure, Chlornatrium ohne Beimengung von kohlens. Salz, und ein aus Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserstoff bestehendes Gasgemenge erhalten ( $2\text{C}_4\text{Cl}_8\text{O} + 2\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_4 = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4 + 2\text{C}_2\text{Cl}_4 + 2\text{NaCl} + 2\text{CO}_2 + 2\text{CO} + 2\text{H}$ ). Alle Alkalisalze flüchtiger organischer Säuren verhalten sich ähnlich; butters., valerians., benzoës., bernsteins., pyrocitrons., phtals., camphers. Salze geben ein aus Kohlensäure und brennbaren Gasen bestehendes Gasgemenge. Chlorkohlenstoff  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ , von kohlens. Salze freies Chlormetall und s. g. Säurehydrat wenn die Säure eine einbasische, wasserfreie Säure (Säure-Anhydrid) und Wasser wenn die Säure eine zweibasische ist (camphers. Alkali giebt z. B. bei Destillation mit Perchloräther neben den übrigen genannten Producten Wasser und Nadeln von wasserfreier Camphersäure). Die Salze nicht flüchtiger Säuren, wie die der Weinsäure, Citronensäure u. a., zeigen unter denselben Umständen nicht dieselbe Zersetzung; die Salze der Salicylsäure geben im Allgemeinen dieselben Producte, welche oben aufgezählt wurden, aber an der Stelle der Salicylsäure verschiedene in Alkalien lösliche Producte. Wie die Alkalisalze der oben genannten flüchtigen Säuren verhalten sich bei dem Erhitzen mit Perchloräther auch essigs. Baryt, essigs. Bleioxyd und butters. Kalk; die leichte Zersetzbarkeit des essigs. Kupferoxyds bei dem Erhitzen erlaubt dem Perchloräther nicht, auch auf es seine Wirkung auszuüben.

(1) Compt. rend. XLI, 625; J. pr. Chem. LXVII, 277; Pharm. Centr. 1855, 874; Cimento I, 261. 875.

Malaguti bezeichnet die Wirkung des Perchloräthers auf die Salze flüchtiger organischer Säuren als eine verbrennende, und stellt als allgemeines Resultat seiner Untersuchungen den Satz auf, daß bei Einwirkung des Perchloräthers auf ein solches Salz sich beide Körper zersetzen, der Perchloräther zu Chlorkohlenstoff  $C_4Cl_4$ , das Metall zu Chlormetall wird, und die andern Elemente sich zu Säurehydrat (oder wasserfreier Säure und Wasser), Kohlensäure und brennbaren Gasen gruppiren. — Er macht endlich noch darauf aufmerksam, daß der Perchloräther vortheilhaft zur Darstellung verschiedener chlorhaltiger Verbindungen angewendet werden kann; so z. B. zu der von Chlorkohlenstoff  $C_4Cl_4$  und  $C_4Cl_6$ , von Chloroxethose  $C_4Cl_2O$  und von Chloraldehyd  $C_4Cl_4O_2$ ; bei dem Einleiten des Products der raschen Destillation des Perchloräthers in Wasser entsteht eine Lösung von Chloressigsäure  $C_4Cl_2HO_2$ , bei dem Einleiten in Alkohol chloressigs. Aethyloxyd  $C_4H_5O$ ,  $C_4Cl_2O_2$ , bei dem Einleiten in Ammoniak Chloracetamid  $O_4Cl_4H_5NO_2$ .

Perchlor-  
äther.

Blondeau (1) hat Versuche und Ansichten über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol und über die Bildung des Aethers veröffentlicht. Ohne das über die Aetherschwefelsäure und die isomeren Säuren Bekannte gehörig zu berücksichtigen, sucht er darzuthun, daß die Zusammensetzung der Salze der (durch Erhitzen einer Mischung von Schwefelsäure und Alkohol auf  $135^\circ$  erhaltenen) Aetherschwefelsäure nach dem Trocknen bei  $100^\circ$   $C_4H_5O_2$ ,  $RO_2$ ,  $2SO_3$  oder vielmehr  $C_4H_5(S_2O_4)O_2$ ,  $RO_2$ ,  $H_2O$  sei (erst bei  $150^\circ$  lasse sich, doch ohne tiefergehende Zersetzung, aus dem Bleisalz noch 1 Aeq. Wasser austreiben). In der Aetherschwefelsäure nimmt er, wie dies schon früher behauptet wurde, Unterschwefelsäure als näheren Bestandtheil und 1 Aeq. Wasserstoff in dem Alkohol substituierend an; erstere sei  $C_4H_5(S_2O_4)O_2$  und bei ihrem Erhitzen mit Wasser regenerire sich Schwefelsäure unter Bildung von

Aetherschwe-  
felsäure.

(1) J. pharm. [3] XXVIII, 5. 99.



Aetherschwe-  
felsäure.

Aether. Bei der Mischung von Aether und Schwefelsäure bilde sich eine Verbindung  $3\text{C}_4\text{H}_5\text{O}, \text{SO}_3$ , bei dem Erhitzen auf 150 bis 160° eine als *acide sulfoétherique* bezeichnete Säure, welche Aether  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$  sei, in welchem  $\text{S}_2\text{O}_3$  1 Aeq. Wasserstoff vertrete, größere Beständigkeit als die vorhergehende Aetherschweifelsäure besitze, und Salze bilde, die bei 100° getrocknet die Zusammensetzung  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}, \text{RO}, 2\text{SO}_3$  oder (nach Blondeau's Deutung)  $\text{C}_4\text{H}_4(\text{S}_2\text{O}_3)\text{O}, \text{RO}, \text{HO}$  haben.

Ueber die Bildung von Aetherschweifelsäure aus ölbildendem Gas und Schwefelsäure vgl. S. 602 f., über verschiedene Modificationen der Aetherschweifelsäure S. 598 f. und 602 f.

Marignac (1) bestimmte die monoklinometrischen Krystalle des *ätherschwefels*. *Kali's*  $\text{KO}, \text{C}_4\text{H}_5\text{O}, 2\text{SO}_3$  als  $0\text{P} \cdot +\text{P} \cdot -\text{P} \cdot \infty \text{P} \cdot \infty \cdot (\frac{1}{4}\text{P} \cdot \infty)$  (er deutet die Flächen als  $+\text{P}$ , welche Schabus (2) als  $\infty \text{P}$  betrachtet hatte; im übrigen stimmen die Messungen beider Beobachter nahe überein); es ist  $+\text{P} : +\text{P}$  im klinodiagonalen Hauptschnitt  $= 86^\circ 45'$ ,  $-\text{P} : -\text{P}$  daselbst  $= 91^\circ 34'$ ,  $0\text{P} : +\text{P} = 97^\circ 14'$ ,  $0\text{P} : -\text{P} = 107^\circ 52'$ ,  $0\text{P} : \infty \text{P} \cdot \infty = 98^\circ 10'$ ,  $0\text{P} : (\frac{1}{4}\text{P} \cdot \infty) = 121^\circ 31'$ . An den Krystallen herrscht die Fläche  $0\text{P}$  vor, parallel welcher sie auch leicht spaltbar sind.

Clermont (3) hat bezüglich der schon im vorhergehenden Jahresbericht, S. 561 f. besprochenen Untersuchungen über phosphors., pyrophosphors. und kohlen. Aethyloxyd ausführlichere Mittheilungen gemacht.

Einylverbin-  
dungen.

Zur Darstellung größerer Mengen von Chlorelayl  $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2$  empfiehlt Limpricht (4), ölbildendes Gas oder Steinkohlengas durch den Tubulus einer Retorte in eine darin befindliche, aus 2 Th. Braunstein, 3 Th. Chlornatrium, 4 Th. Wasser und 5 Th. Schwefelsäure bereitete Chlormischung zu leiten (das Zuleitungsrohr für das ölbildende

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 87. — (2) Jahresber. f. 1854, 560 f. — (3) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 330. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 245.

Gas soll nur etwa  $\frac{1}{4}$  Zoll in die Chlormischung eintauchen); während des Durchstreichens des Gases wird die Chlormischung nur gelinde erwärmt, und erst zuletzt das gebildete Chlorelayl durch stärkeres Erhitzen überdestillirt.

Elayverbindungen.

Sonnenschein (1) hat die Resultate mitgetheilt, welche E. Meyer bezüglich einer neuen Verbindung des Schwefelcyans mit Elayl (ölbildendem Gas, Aethylen) erhalten hat. Bei dem Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Chlorelayl  $C_4H_4Cl_2$  mit einer äquivalenten Menge Schwefelcyankalium in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf  $100^\circ$  trat bald Abscheidung von Chlorkalium ein. Die von dem ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltrirte Flüssigkeit gab bei der Destillation ein alkalisches, mit Wasser sich nicht trübendes, schwach nach Meerrettig riechendes Destillat, und aus der noch rückständigen Flüssigkeit schieden sich bei dem Erkalten Krystalle ab, die bei dem Erwärmen zu Oeltropfen schmolzen und sich in mehr heißem Wasser lösten, bei dem Erkalten sich nadelförmig wieder bildeten. Zur Isolirung dieser Verbindung wurde der Destillationsrückstand eingedampft (wobei sich stark riechende, die Schleimhaut stark reizende Dämpfe verflüchtigten), das noch vorhandene Chlorkalium und Schwefelcyankalium durch wenig kaltes Wasser entfernt und der Rückstand aus heißem Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltene Verbindung hat einen eigenthümlichen, zwischen dem des Meerrettigs und dem der *Asa foetida* stehenden Geruch, schmeckt stechend und brennend, bringt auf der Haut vorübergehendes Jucken hervor ohne Blasen zu ziehen; für sich oder mit Wasser erwärmt erregt sie Thränen und Niesen; sie schmilzt bei  $90^\circ$  zu einem in Wasser untersinkenden, bei dem Erkalten strahligkrystallinisch erstarrenden Oel; vorsichtig erhitzt sublimirt sie zum kleineren Theile unzersetzt, zum größeren Theile verkohlt sie unter Entwicklung von Blausäure, ammonia-

(1) J. pr. Chem. LXV, 257; Arch. Pharm. [2] LXXXV, 1; Pharm. Centr. 1865, 615.

Elaylverbindungen.

kalischen u. a. Producten; sie löst sich in Alkohol und in Aether, und krystallisirt bei dem Verdunsten der Lösungen wieder (manchmal in rhombischen Tafeln), sie löst sich auch in Chlorelayl. Die Zusammensetzung entsprach der Formel  $C_4H_4(C_2NS_2)_2$ , die Bildung beruht auf einfacher Umsetzung:  $C_4H_4Cl_2 + 2 K(C_2NS_2) = C_4H_4(C_2NS_2)_2 + 2 KCl$ . Die alkoholische Lösung dieser Verbindung giebt mit Eisenoxysalzen nicht die Schwefelcyanreaction, wohl aber nach der Behandlung der Verbindung mit Kali, wobei Zersetzung eintritt (aus der alkoholischen Lösung scheidet sich dann kohlen. Kali ab). Aus Barytwasser fällt die Verbindung bei dem Kochen kohlen. Baryt unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelcyanbaryum. Bei dem Kochen der Verbindung mit Bleioxxydhydrat wird dieses schwärzlich gefärbt (die Lösung giebt mit Eisenchlorid rothe Färbung), schneller geht die Bildung von Schwefelblei bei Zusatz von Kali vor sich. Säuren scheiden aus der Verbindung keine Schwefelblausäure ab. Aus der Mischung der alkoholischen Lösungen der Verbindung und von Quecksilberchlorid setzt sich nach einiger Zeit ein weißer Niederschlag ab. — Auch H. L. Buff (1) hat diese Verbindung  $C_4H_4(C_2NS_2)_2$ , welche er als *Schwefelcyanäthylen* bezeichnet, durch Einwirkung von Chlorelayl (Chloräthylen) auf Schwefelcyankalium erhalten. Nach seinen Angaben ist sie etwas löslich in kochendem Wasser, und scheidet sie sich aus dieser Lösung bei dem Erkalten in kleinen sternförmig vereinigten Nadeln aus; sie ist leicht löslich in warmem Alkohol und krystallisirt aus dieser Lösung in großen weißen glänzenden rhombischen Tafeln; sie ist schmelzbar und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter Ausstossung eines scharfen, an gebrannte Zwiebeln erinnernd riechenden Dampfes; mit Wasserdämpfen scheint sie unzersetzt flüchtig zu sein und diese Dämpfe greifen die Augen stark an und bewirken

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 802; J. pr. Chem. LXVII, 314; Chem. Centr. 1856, 191.

heftiges Niesen; sie schmeckt scharf und brennend. Bei dem Kochen mit Barytwasser und Bleioxyd oder Quecksilberoxyd giebt sie Schwefel ab (bei der Gegenwart von Quecksilberoxyd entsteht neben Schwefelquecksilber und kohlens. Baryt ein schwerlöslicher quecksilberhaltiger Körper); mit Ammoniak behandelt liefert sie einen in Wasser leicht löslichen, an Quecksilberoxyd Schwefel abgebenden Körper.

Berthelot (1) hat, im Anschluß an seine Untersuchung über die Bildung von Aetherschwefelsäure aus ölbildendem Gas und Schwefelsäure (vgl. S. 602), auch die Einwirkung des Propylens  $C_3H_6$  (2) auf Schwefelsäure untersucht. Reines ausgekochtes Schwefelsäurehydrat absorhirt das 200fache Volum an Propylengas; die Absorption geht sehr leicht, fast der von Kohlensäure durch Kali vergleichbar, und unter einiger Wärmeentwicklung vor sich. Die so erhaltene Flüssigkeit entwickelte bei dem Verdünnen mit Wasser kein Gas, wurde aber trübe; bei der Destillation des Filtrats ging eine eigenthümlich und durchdringend riechende, in Wasser lösliche Flüssigkeit über, die sich aus dieser Lösung auf Zusatz von kohlens. Kali ausschied. Die auf diese Art ausgeschiedene, noch wasserhaltige Flüssigkeit hatte das spec. Gew. 0,817 bei 17° und begann bei 81 bis 82° zu kochen; sie mischte sich mit Wasser in jedem Verhältniß; sie bildete über concentrirter Chlorcalciumlösung eine besondere Schichte, die sich aber mit ersterer auf Zusatz von mehr Wasser gleichförmig mischte. Berthelot betrachtet diese Flüssigkeit als *Propylalkohol*  $C_3H_8O_2$  (3). Mit Schwefelsäure und Sand gemischt erhitzt gab dieselbe Propylengas, mit Buttersäure oder Essigsäure und Schwefelsäure destillirt butters. oder

(1) In der S. 602 angef. Abhandl. — (2) Ueber die Darstellung desselben vgl. Jahresber. f. 1854, 452 f. — (3) Der Propylalkohol siedet nach Chancel (Jahresber. f. 1858, 804) bei 96°; nahezu derselbe Siedepunct kommt ihm nach dem S. 47f. besprochenen Siedepunctgesetze zu.

Propylalko-  
hol.

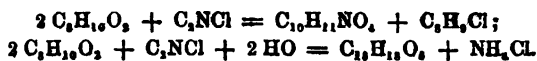
essigs. Propyloxyd, bei Einwirkung von Jodphosphor Jodpropyl, bei dem Mischen mit Schwefelsäure und gelindem Erhitzen *Propylätherschwefelsäure*. Das mit letzterer Säure dargestellte, im Winter krystallisirte Barytsalz ergab die Zusammensetzung  $\text{BaO}, \text{C}_6\text{H}_5\text{O}, 2 \text{SO}_3 + 6 \text{HO}$ , es verlor im leeren Raum das Krystallwasser ohne Zersetzung, und wurde bei dem Abdampfen seiner Lösung im Wasserbade schwach sauer. Barytsalze von denselben Eigenschaften wurden unmittelbar aus der mit Propylengas gesättigten Schwefelsäure dargestellt; das im Winter krystallisirte Salz ergab die eben angegebene Zusammensetzung, das im Sommer krystallisirte die Zusammensetzung  $\text{BaO}, \text{C}_6\text{H}_5\text{O}, 2 \text{SO}_3 + 2 \text{HO}$ . Diese Barytsalze gaben, mit Salzen organischer Säuren destillirt, zusammengesetzte Propylätherarten. Das propylätherschwefels. Kali ist ein leichtlösliches Salz, dessen Lösung, selbst wenn sie zuerst alkalisch reagirend gemacht wurde, bei dem Kochen sauer wird (bei dem Verdünnen der durch Sättigen von Schwefelsäure mit Propylengas erhaltenen Flüssigkeit mit Wasser und dem Neutralisiren derselben mit kohlens. Kali scheint sofort eine gewisse Menge Propylalkohol frei zu werden). Eine der Isäthionsäure analoge Säure entsteht bei der Einwirkung von Propylengas auf rauchende Schwefelsäure, und eine ähnliche Säure ist in der mit Propylengas gesättigten Schwefelsäure nach längerem Kochen und in der Mischung von Propylalkohol und Schwefelsäure nach der Entwicklung des Propylengases durch Erhitzen enthalten; diese Säuren haben das gemeinsame Kennzeichen, daß sie bei dem Erhitzen mit Salzen organischer Säuren (der Essigsäure, Benzoëssäure u. a.) nicht die entsprechenden Propylätherarten bilden. — Propylengas, welches bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Schichte rauchender Salzsäure in Berührung ist, wird von dieser langsam absorbirt. Propylengas, in zugeschmolzenen Gefäßen mit rauchender Salzsäure während 30 Stunden auf  $100^\circ$  erhitzt, wird absorbirt; die Flüssigkeit bildet dann zwei Schichten, und durch Neutralisiren der-

selben mit Natron erhält man eine in Wasser unlösliche und auf ihm schwimmende Flüssigkeit, die, durch Waschen mit Kalilösung und Rectificiren gereinigt, grösstentheils aus einem bei etwa 40° siedenden, im Geruch, Geschmack und der Flamme beim Verbrennen dem Chloräthyl ähnlichen Körper, dem *Chlorpropyl*  $C_3H_7Cl$ , besteht. Propylalkohol.

Humann (1) hat einige von dem Butylalkohol sich ableitende Verbindungen untersucht. — *Butyl-Mercaptan*  $C_4H_9S_2$  — erhalten durch Destillation einer Mischung der Auflösung von Schwefelwasserstoff - Schwefelkalium und einer concentrirten Lösung von butylätherschwefels. Kali im Wasserbad, Entwässern des öligen Theils des Destillats mittelst Chlorcalciums und Rectificiren desselben, wobei das zwischen 85 und 95° Uebergehende besonders aufgefangen wird — ist eine farblose, leicht bewegliche, unangenehm riechende, bei 88° siedende Flüssigkeit von 0,848 spec. Gew. bei 11°, 5 und 3,10 (berechnet 3,11) Dampfdichte. Es ist leicht entzündlich, wenig löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und mit Aether. Salpetersäure wirkt heftig auf es ein; die zuerst sich röthende Flüssigkeit entfärbt sich bei dem Erwärmen und eine ölartige Schichte scheidet sich ab. Bei dem Erwärmen des Butyl-Mercaptans mit Kalium bildet sich unter Wasserstoffentwicklung eine weisse körnige Verbindung  $C_4H_9KS_2$ ; eine alkoholische Lösung des Butyl-Mercaptans giebt bei Zusatz zu essigs. Bleioxyd einen gelben krystallinischen Niederschlag  $C_4H_9PbS_2$ , bei allmähigem Zusatz zu rothem Quecksilberoxyd unter Temperaturerhöhung eine weisse Substanz, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse perlmutterglänzende fettig-anzufühlende Blättchen  $C_4H_9HgS_2$  bildet, mit essigs. Kupferoxyd und Goldchlorid weisse Niederschläge. — *Butyl-Urethan*  $C_{10}H_{21}NO_4$  wurde nebst etwas kohlen. Butyloxyd  $C_{18}H_{37}O_6$  (wegen des Wassergehalts des angewendeten Butylalkohols) nach dem Butylalkohol.

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 337; J. pr. Chem. LXVII, 87; im Auss. Ann. Ch. Pharm. XCV, 256. 872.

Butylalkohol. Vorgang von Wurtz (1) durch Einwirkung von Chloreyan auf Butylalkohol erhalten; die gleichzeitig vor sich gehenden Zersetzungen sind :



Nach dem Zusatz von flüssigem Chloreyan zu Butylalkohol geht die Einwirkung in der Wärme schnell, bei gewöhnlicher Temperatur langsamer vor sich; zweckmäßig erhitzt man die Mischung in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbad. Die von dem (wenn Wasser zugegen war) ausgeschiedenen Chlorammonium getrennte Flüssigkeit läßt bei der fractionirten Destillation bei 180 bis 190° vorzugsweise kohlenst. Butyloxyd, über 220° Butyl-Urethan übergehen, welches bei dem Erkalten erstarrt und durch Auspressen zwischen Fließpapier und Umkrystallisiren gereinigt wird; es bildet dann perlmutterglänzende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und in Aether lösliche Krystallblättchen, die bei gelinder Wärme schmelzen und ohne Zersetzung destillirbar sind.

Amylalkohol.

Die von Biot früher beobachtete Eigenschaft des Amylalkohols, die Polarisationssebene des Lichtes zu drehen, fand Pasteur (2) an Präparaten von verschiedenen Darstellungen in sehr ungleichem Grade. Er kam bei genaueren Untersuchungen zu dem Resultate, der gewöhnliche Amylalkohol sei eine Mischung nach veränderlichen Verhältnissen aus zwei isomeren und sich in physikalischer und chemischer Beziehung äußerst ähnlichen Substanzen, deren eine optisch-wirksam, die andere optisch-unwirksam sei, welche optische Verschiedenheit sich auf alle entsprechenden Derivate dieser Substanzen übertrage. Nach Pasteur gelingt die Trennung dieser beiden Substanzen nur in der Art, daß man mit dem sie enthaltenden Amylalkohol amyl-

(1) Jahresber. f. 1851, 505. 515. — (2) Compt. rend. XLI, 296; Instit. 1855, 294; J. pr. Chem. LXVII, 359; Ann. Ch. Pharm. XCVI, 255; Pharm. Centr. 1855, 702.

ätherschwefels. Baryt darstellt und diesen durch oft wiederholte Krystallisation in einen löslicheren und einen weniger löslichen Theil zerlegt. Das Barytsalz der Aetherschwefelsäure des optisch-wirksamen Amylalkohols sei nämlich etwa  $2\frac{1}{4}$  mal löslicher, als das (übrigens mit dem ersteren isomorphe) der Aetherschwefelsäure des optisch-unwirksamen Amylalkohols. Der aus dem löslicheren Barytsalz regenerirte Amylalkohol drehte in einer 50 Centimeter dicken Schichte angewendet die Polarisationsebene um etwa  $20^\circ$  nach links, der aus dem weniger löslichen Barytsalz regenerirte zeigte hingegen kein Drehungsvermögen. Pasteur giebt noch an, das spec. Gewicht des optisch-wirksamen Amylalkohols sei um fast 1 pC. gröfser, als das des optisch-unwirksamen; ersterer siede bei  $127$  bis  $128^\circ$ , letzterer bei  $129^\circ$ , die Mischungen aus beiden zwischen diesen Temperaturen.

Bezüglich des Caprylalkohols und davon sich ableitender Verbindungen vgl. S. 525 f.

Scharling (1) hat angegeben, dafs, wenn Aethal mit Kali-Kalk bei  $275$  bis  $280^\circ$  erhalten werde bis die Wasserstoffentwicklung aufhört, der Rückstand aufser den von Heintz (2) darin gefundenen vier Säuren: Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Laurostearinsäure, auch Buttersäure enthalte; eine gewisse Menge Buttersäure bilde sich auch bei der Einwirkung von Kali-Kalk auf Palmitinsäure bei höherer,  $270^\circ$  nicht übersteigender Temperatur. Scharling glaubt deshalb, dafs man das gewöhnliche Aethal nicht mit Heintz als ein Gemenge von vier verschiedenen alkoholartigen Substanzen betrachten dürfe, sondern es sei anzunehmen, dafs die gefundene Stearinsäure, Myristinsäure und Laurostearinsäure eben so wohl wie die Buttersäure erst als Zersetzungsproducte der sich bildenden Palmitinsäure bei Einwirkung des Kali-Kalks auf die letz-

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 286; J. pr. Chem. LXVII, 318; Chem. Centr. 1856, 32. — (2) Jahresber. f. 1854, 460.



**Aethal.** tere entstehen. — Heintz (1) hat dagegen gezeigt, daß die Palmitinsäure bei mehrstündigem Erhitzen mit Kali-Kalk auf 275° vollkommen unverändert bleibt, wenn das Gefäß vorher mit Wasserstoffgas gefüllt und der Zutritt von Luft während des Erhitzens sorgfältigst vermieden war; daß hingegen bei gleichem Erhitzen von Palmitinsäure und Kali-Kalk unter Luftzutritt sich allerdings eine geringe Menge Buttersäure bildet, aber keine nicht flüchtige fette Säure (die aus dem geschwärzten Rückstand des letzteren Versuchs abgeschiedene Säure zeigte, durch Behandeln ihrer alkoholischen Lösung mit Thierkohle entfärbt und dann durch Wasser abgeschieden, denselben Schmelzpunkt, welchen sie vor der Anstellung des Versuchs gehabt hatte).

**Allyl- oder  
Propylenyl-  
verbindun-  
gen.**

Die Untersuchungen von Wertheim und Will über das Knoblauchöl und das flüchtige Senföl hatten zur Annahme des als *Allyl* bezeichneten Radicals  $C_3H_5$  geführt, welches in dem ersteren Oel mit Schwefel, in dem letzteren mit Schwefelcyan verbunden ist. Das durch Ausscheidung der Elemente von 4 Aeq. Wasser aus dem Glycerin gebildete Acrolein  $C_3H_4O_2$  und die daraus durch Sauerstoffaufnahme entstehende Acrylsäure  $C_3H_4O_4$  ließen sich als zu den Allylverbindungen in derselben Beziehung stehend betrachten, wie das Aldehyd  $C_2H_4O_2$  und die Essigsäure  $C_2H_4O_4$  zu den Verbindungen des Aethyls  $C_2H_5$ . Wie im vorhergehenden Jahresbericht, S. 452, besprochen wurde, erhielten Berthelot und Luca bei der Einwirkung von Jodphosphor  $PJ_3$  auf Glycerin neben anderen Producten die zuerst als Jodpropylen benannte Verbindung  $C_3H_5J$ , welche, als die Jodverbindung des Radicals  $C_3H_5$ , als *Jodallyl* oder (welcher Name in Anwendung kam) *Jodpropylenyl* zu bezeichnen ist.

Zinin (2) zeigte, daß die künstlich dargestellte Schwefelcyanverbindung dieses Radicals mit dem flüchtigen Senföl

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 271; im Ausz. J. pr. Chem. LXVIII, 183. — (2) Petersb. Acad. Bull. XIII, 288; Ann. Ch. Pharm. XCV, 128; J. pr. Chem. LXIV, 504.

in der That identisch ist. Wird eine Mischung der alkoholischen Lösungen von Schwefelcyankalium und des nach Berthelot und Luca's Verfahren dargestellten Jodpropylenyls destillirt und das alkoholische Destillat mit Wasser versetzt, so scheidet sich ein farbloser oder schwach gelblich gefärbter öartiger Körper aus; die bei der fractionirten Destillation des letztern zwischen 145 und 150° übergehende (den bei weitem grössten Theil ausmachende) Portion zeigt alle physikalischen und chemischen Eigenschaften des Senföls, namentlich wurde aus derselben Thiosinamin dargestellt, welches nach Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem aus natürlichem Senföl bereiteten übereinstimmt. Diese künstliche Bildung des flüchtigen Senföls beruht einfach darauf, daß  $C_6H_5J$  und  $KC_2NS_2$  sich zu  $KJ$  und  $(C_6H_5)(C_2N)S_2 = C_6H_5NS_2$  umsetzen. — Auch Berthelot und Luca (1) haben, unabhängig von Zinin's Versuchen, in gleicher Weise Senföl künstlich dargestellt. Sie schmelzen äquivalente Gewichtsmengen Jodpropylenyl und Schwefelcyankalium unter Zusatz von etwas Wasser in ein Glasgefäß ein und erhitzen dasselbe während einiger Stunden auf 100°; nach dem Oeffnen des Gefäßes erhält man auf Zusatz von Wasser das Senföl als eine auf der Jodkaliumlösung schwimmende Schichte, die für sich der Destillation unterworfen grösstentheils bei etwa 150° übergeht; das Destillat ist mit dem natürlichen Senföl identisch. Auch sie stellten daraus durch Einwirkung von Ammoniak Thiosinamin dar, welches die Zusammensetzung  $C_6H_5N_2S_2$  ergab und sich überhaupt mit dem aus natürlichem Senföl bereiteten als identisch erwies. Vortheilhaft läßt sich zum Zweck der künstlichen Darstellung des Senföls an der Stelle des Schwefelcyankaliums Schwefelcyansilber anwenden, welches mit Jodpropylenyl zusammengebracht schon

Allyl- oder  
Propylenyl-  
verbindun-  
gen.

(1) Ann. ch. phys. [8] XLIV, 495; im Ausz. Compt. rend. XLI, 21; Instit. 1855, 228; J. pharm. [8] XXVIII, 123. 284; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 126; Cimento II, 74.

Allyl- oder  
Propylenyl-  
verbindun-  
gen.

in der Kälte Senföl und Jodsilber bildet (bei 100° entsteht zugleich Schwefelsilber).

Zinin (1) hat ferner nachgewiesen, daß die Atomgruppe  $C_3H_5$ , ebenso wie die s. g. Alkoholradicale, dem basischen Wasserstoff in Säuren vertreten und den Aetherarten analoge Verbindungen bilden kann. Das Jodpropylenyl  $C_3H_5J$  wirkt in alkoholischer Auflösung langsam auf Kalisalze ein; wird es mit Silbersalzen gemengt, so bilden sich bald unter Wärmeentwicklung Jodsilber und die Propylenylverbindung der vorhandenen Säure, und zwar von letzterer Verbindung die der angewendeten Menge Jodpropylenyl fast genau entsprechende Quantität, wenn das Silbersalz in genügender Menge (am besten schwach überschüssig) zugegen war. — Bei dem Uebergießen und Mengen von trockenem essigs. Silberoxyd mit einer fast äquivalenten Menge Jodpropylenyl tritt bald Einwirkung und so starke Erhitzung ein, daß fast die ganze Menge des entstehenden essigs. Propylenyls überdestillirt; das unzersetzt mit übergegangene Jodpropylenyl kann durch Zurückfließenlassen des Destillats zu dem Rückstand in der Retorte zersetzt, und das essigs. Propylenyl durch nachherige Destillation bei 100 bis 115°, Rectificiren über essigs. Silberoxyd, dann über Bleioxyd und zuletzt für sich rein erhalten werden. Das *essigs. Propylenyl* (Acetopropylenyl)  $C_{10}H_8O_4 = C_4H_8(C_3H_5)O_4$  siedet bei 105°, etwa 30° über dem Siedepunct des essigs. Aethyls, wie auch das Jodpropylenyl etwa 30° über dem Siedepunct des Jodäthyls siedet (2); es ist leichter als Wasser und in demselben nur wenig löslich, löst sich nach allen Verhältnissen in Alkohol und in Aether, reagirt neutral, riecht dem essigs. Aethyl ähnlich aber etwas scharf, und hat einen scharfen ätherischen Geschmack. — Jodpropylenyl wirkt auch auf trock-

(1) Petersb. Acad. Bull. XIII, 360; J. pr. Chem. LXV, 269; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XCVI, 361; Pharm. Centr. 1855, 358. — (2) Vgl. S. 48.

nes benzoës. Silberoxyd ein; das so entstehende *benzoës. Allyl. oder Propylenyl-Verbindungen.* *Propylenyl* (Benzopropylenyl) destillirt bei dem Erhitzen auf 250° über. Durch Rectificiren desselben über etwas benzoës. Silberoxyd, Waschen des Destillats mit wässerigem kohlen. Natron, Trocknen mittelst Chlorcalciums und Rectificiren über Bleioxyd und dann für sich gereinigt bildet es eine ölartige Flüssigkeit, die schwerer als Wasser und in diesem unlöslich ist, mit Alkohol und mit Aether sich nach allen Verhältnissen mischt, neutral reagirt und dem benzoës. Aethyl ähnlich riecht; es siedet bei 242°, wiederum um etwa 30° höher als das benzoës. Aethyl; seine Zusammensetzung ist  $C_{20}H_{10}O_4 = C_{14}H_8(C_6H_5)_2O_4$ . — Bei der Einwirkung von Jodpropylenyl auf kohlen. Silberoxyd bildet sich eine ölartige ätherische Flüssigkeit, welche leichter als Wasser und in demselben unlöslich ist. — Benzoës. und (weniger leicht) essigs. Propylenyl zerlegen sich bei Einwirkung von trockenem oder wässerigem Aetzkali unter Bildung von benzoës. oder essigs. Kali und einer flüchtigen, in Wasser löslichen Flüssigkeit von schwachem aber die Lungen und Augen stark angreifendem Geruch. — Jodpropylenyl (welches etwas Jod aufgelöst enthält) verbindet sich leicht mit Quecksilber; bei dem Schütteln des Gemenges wird dieses bald zu einer gelben krystallinischen Masse, welcher heifser Alkohol und Aether leicht *Jod-Hydrargopropylenyl* entziehen. Letzteres,  $C_6H_5Hg_2J$ , scheidet sich aus der erkaltenden alkoholischen Lösung in silberglänzenden, am Licht und besonders beim Trocknen gelblich färbenden Schuppen ab, ist schwer löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich im Wasser, verflüchtigt sich bei 100° zu weissen glänzenden rhombischen Tafeln, schmilzt bei 135° und erstarrt dann bei dem Erkalten zu einer gelben krystallinischen Masse; rasch stark erhitzt zersetzt es sich größtentheils unter Hinterlassung eines kohligen Rückstands und Bildung eines gelben Sublimats. Aus seiner alkoholischen Lösung fällt salpeters. Silberoxyd den ganzen Gehalt an Jod als Jodsilber. Bei Einwirkung von Silber-

Allyl- oder  
Propylenyl-  
verbindun-  
gen.

oxyd auf die alkoholische Lösung wird die Flüssigkeit unter Abscheidung von Jodsilber stark alkalisch, und hinterläßt alsdann beim Verdampfen eine dicke, syrupartige, in Wasser lösliche, stark alkalische, mit Säuren Salze bildende Masse (ohne Zweifel das der Jodverbindung entsprechende Oxyd), die bei weiterem Erhitzen unter Ausstossung eines an Angelica und Knoblauch erinnernden Geruchs sich verflüchtigt.

Nach Dusart (1) bildet sich eine gewisse (doch nie die ganze theoretisch mögliche) Menge Propylen  $C_3H_6$ , wenn ein Gemenge von essigs. und oxals. Alkali der trockenen Destillation unterworfen wird, so daß das aus dem ersteren Salz sich bildende Aceton auf das aus dem letzteren Salze entstehende Kohlenoxyd im Entstehungszustande einwirkt ( $C_6H_6O_2 + 2 CO = 2 CO_2 + C_6H_6$ ). Er mischt die wässerigen Lösungen äquivalenter Mengen essigs. Kalks und oxals. Kali's, dampft unter stetem Umrühren ein, destillirt das so erhaltene, möglichst gut getrocknete innige Gemenge bei langsam steigender Temperatur, läßt das sich entwickelnde Gas durch ein mit Baumwolle gefülltes Gefäß, dann durch Schwefelsäure (zur Absorption einer auch bei der Darstellung von Aceton sich bildenden öligen Substanz), dann durch Wasser und zuletzt durch Brom streichen. Durch letzteres wird das Propylengas absorbiert; die so erhaltene Flüssigkeit wird mit wässrigem Kali gewaschen, destillirt, zur Beseitigung neu gebildeter Bromwasserstoffsäure nochmals mit alkalischem Wasser gewaschen, mittelst Chlorcalciums getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen; das Meiste geht bei  $145^\circ$  über und ist Brompropylen  $C_3H_5Br$ , aus welchem durch Behandlung mit weingeistigem Kali Brompropylenyl  $C_3H_5Br$  und durch Einwirkung des letzteren auf Schwefelcyankalium Senföl dargestellt wurde.

(1) Ann. ch. phys. [3] XLV, 339; Compt. rend. XLI, 495; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 127; Chem. Centr. 1856, 6.

Cannizzaro (1) hat gefunden, daß das einfachgechlorté Toluol  $C_{14}H_7Cl$  (durch mehrmaliges Destilliren des Toluols in einem Strome von trockenem Chlorgas, Waschen des Products mit Wasser und wässerigem Kali, Entwässern mittelst Chlorcalciums, und wiederholtes Rectificiren dargestellt, wo das Chlortoluol  $C_{14}H_7Cl$  als eine bei 175 bis 176° siedende Flüssigkeit erhalten wird) mit dem durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf den Benzylalkohol (Benzoësäurealkohol) entstehenden Chlorbenzyl (2) identisch ist, für welches er jetzt fand, daß auch es bei 175 bis 176° zum größten Theile übergeht. Das spec. Gew. des Chlortoluols fand er bei 0° = 1,117, das des Chlorbenzyls von verschiedenen Bereitungen = 1,1136 bis 1,1179. Beide Präparate verhalten sich in chemischer Beziehung ganz identisch, geben mit alkoholischer Kalilösung Chlorkalium und Benzyläthyläther ( $C_{14}H_7$ )( $C_4H_9$ ) $O_2$ , werden bei dem Destilliren über Aetzkali nicht merklich verändert, und geben mit essigs. Kali essigs. Benzyl, aus welchem sich Benzylalkohol darstellen läßt. Zu letzterem Zwecke läßt Cannizzaro das Chlortoluol 2 bis 3 Stunden lang mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von essigs. Kali sieden, so daß das Verdampfende stets condensirt zurückfließt, trennt die Flüssigkeit nach vollendeter Zersetzung vom ausgeschiedenen Chlorkalium durch Filtriren, und destillirt aus dem Filtrat den größeren Theil des Alkohols ab; der Rückstand trennt sich in zwei Schichten, deren obere man für sich destillirt, wo das bei 210° Uebergehende essigs. Benzyl ist. Wird letzteres mit concentrirter alkoholischer Kalilösung lange Zeit gekocht und dann der größte Theil des Alkohols im Wasserbade abdestillirt, so theilt sich der Rückstand in zwei Schichten, deren obere

(1) Ann. ch. phys. [8] XLV, 468; im Ausz. Compt. rend. XLI, 517; Instit. 1855, 338; J. pr. Chem. LXVII, 270; Ann. Ch. Pharm. XCVI, 246; Chem. Gaz. 1855, 428; Cimento II, 212. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 510 f.

Benzylver-  
bindungen.

den Benzylalkohol enthält und für sich destillirt denselben als das bei  $204^{\circ}$  Uebergehende giebt. Der so dargestellte Benzylalkohol, durch wiederholte Rectification noch mehr gereinigt, zeigte den Siedepunct  $204^{\circ}$  und ergab die Zusammensetzung  $C_{14}H_{18}O_2$ ; durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure wurde er zu Bittermandelöl. — Löst man das Chlortoluol mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von Cyankalium sieden, bis sich kein Chlorkalium mehr ausscheidet, und destillirt aus dem Filtrat den Alkohol ab bis sich der Rückstand in zwei Schichten trennt, so enthält die obere derselben Cyanbenzyl. Löst man dieses andauernd mit concentrirter Kalilösung sieden, bis sich Alles gelöst hat und sich kein Ammoniak mehr entwickelt, setzt Wasser zu dem Rückstand, filtrirt, und fällt das etwas concentrirte Filtrat mittelst Salzsäure, so wird Toluylsäure ausgeschieden. Letztere — durch Lösen in Aether, Lösen des bei dem Verdampfen der ätherischen Lösung bleibenden Rückstandes in Barytwasser, Füllen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure, Ausfällen der Toluylsäure aus dem Filtrat, Lösen derselben durch Schütteln mit Aether und UmkrySTALLISIREN des aus der ätherischen Lösung erhaltenen Rückstandes aus Wasser gereinigt — bildete weisse Nadeln oder perlmutterglänzende Blättchen, schmolz schon etwas unter  $100$ , liefs sich ohne merkbare Zersetzung destilliren (sie bildete kein festes Sublimat) und ergab die Zusammensetzung  $C_{10}H_8O_4$ . Ihr Silbersalz (durch Füllen des Barytsalzes mit salpeters. Silberoxyd erhalten; es ist in heifsem Wasser löslich) ergab die Zusammensetzung  $C_{10}H_7AgO_4$ . Die Zusammensetzung dieser Säure ist also die der Toluylsäure; ob der niedrigere Schmelzpunct der ersteren auf einer in geringer Menge beigemischten Verunreinigung beruhe, oder ob die neugebildete Säure als eine mit der Toluylsäure nur isomere zu betrachten sei, läfst Cannizzaro noch unentschieden.

Cannizzaro und Bertagnini (1) haben in derselben <sup>Anisalkohol.</sup> Weise (durch Einwirkung alkoholischer Kalilösung), wie der erstere den Benzoylwasserstoff (Bittermandelöl)  $C_{14}H_{12}O_2$  zu Benzylalkohol  $C_{14}H_{12}O$  unwandelte, den Anisylwasserstoff (die anisylige Säure)  $C_{16}H_{10}O_4$  zu einer Verbindung  $C_{16}H_{10}O_4$  umgewandelt, welche sie als Anisalkohol bezeichnen (2). Zu der Darstellung des letzteren verfahren sie in folgender Weise. Sie bereiten Anisylwasserstoff nach Cahours' Verfahren durch Kochen von Anisöl mit verdünnter Salpetersäure (sie fanden es am Vortheilhaftesten, das Oel während etwa einer Stunde mit dem 3fachen Volum Salpetersäure von 14° Baumé in gelindem Sieden zu erhalten; die Anwendung einer Mischung von zweifachchroms. Kali und Schwefelsäure an der Stelle der Salpetersäure gab nur in einigen Fällen eine reichlichere Ausbeute an Anisylwasserstoff), waschen das schwere ölarartige Product mit Wasser und verdünnter Kalilösung, unterwerfen es der Destillation, trennen den Anisylwasserstoff von den begleitenden flüchtigen Oelen durch Vereinigen des ersteren mit saurem schwefl. Natron (3) und Zerlegen dieser krystallinischen Verbindung durch Erwärmen mit einer concentrirten Lösung von kohlen. Kali, und reinigen den sich ausscheidenden Anisylwasserstoff durch nochmalige Destillation. Wird nun dieser in einem gleichen Volum Alkohol gelöst und diese Flüssigkeit mit dem 3fachen Volum einer

(1) Cimento I, 99; Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 188; Chem. Centr. 1856, 505.

— (2) Salicylwasserstoff (salicylige Säure)  $C_{14}H_{10}O_4$  giebt bei noch so langem Einwirken von alkoholischer oder wässriger Kalilösung in der Kälte oder Wärme nur salicyl. Kali; erst wenn die Masse beim Eindampfen fest geworden ist und das Kalihydrat dann bei stärkerem Erhitzen schmilzt, geht unter Wasserstoffentwicklung Umwandlung zu salicyl. Kali vor sich. Die dem Alkohol der Salicylsäure zukommende Zusammensetzung  $C_{14}H_{10}O_4$  hat das Saligenin, welches zwar gegen Oxydationsmittel (Bildung von Salicylwasserstoff) und Kalihydrat (Bildung von Salicylsäure unter Wasserstoffentwicklung) das Verhalten einer Alkoholart zeigt, aber weder flüchtig ist, noch mit Säuren ätherartige Verbindungen bildet. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1852, 618.



**Anisalkohol.** alkoholischen Kalilösung von etwa 7° Baumé gemischt, so tritt bald Einwirkung unter schwacher Wärmeentwicklung und Ausscheidung von aniss. Kali ein, durch welches letztere die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei wird; nach 10 bis 12 Stunden destillirt man den Alkohol im Wasserbade ab, zertheilt den Rückstand in Wasser, behandelt diese Flüssigkeit mit Aether, und erhält nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung ein braunes Oel, bei dessen Destillation der Anisalkohol gegen 260° als eine farblose, bei dem Erkalten krystallinisch erstarrende Flüssigkeit übergeht. So dargestellt hält derselbe meistens noch etwas unzersetzten Anisylwasserstoff zurück, zu dessen Beseitigung man ihn nochmals mit einer kleinen Menge alkoholischer Kalilösung behandelt; die in einem Kohlensäurestrom destillirte Substanz wird dann nach dem Erstarren zwischen Fließpapier ausgepresst. Der so gereinigte Anisalkohol siedet ohne Zersetzung bei 248 bis 250°, schmilzt, wenn vollkommen trocken, bei etwa 23°, im feuchten Zustand bei niedrigerer Temperatur; er krystallisirt in harten weißen glänzenden Nadeln und ergab die Zusammensetzung  $C_{10}H_{10}O_4$ . Er ist spec. schwerer als Wasser, riecht schwach geistig und süßlich, schmeckt brennend und an Anisöl erinnernd. An der Luft verändert er sich bei gewöhnlicher Temperatur auch während längerer Zeit nicht, aber bei einer seinem Siedepunct nahen Temperatur absorbirt er Sauerstoff und wird er zu Anisylwasserstoff. Oxydationsmittel (Platinschwarz z. B. oder warme verdünnte Salpetersäure) verwandeln ihn leicht in Anisylwasserstoff und dann in Anissäure. Er löst mehrere Salze (benzoës., aniss., essigs. Kali z. B.) in der Wärme auf und scheidet sie bei dem Erkalten wieder krystallinisch ab; er löst auch mehrere organische Substanzen, z. B. Salicin, Phillyrin, Hippursäure. Mit Kalium in Berührung entwickelt er, bei dem Erwärmen mit Heftigkeit, Wasserstoff; die entstehende Kaliumverbindung bildet in der Wärme eine gelbliche Lösung, und bei dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer butterartigen Masse. Mäfsig concen-

trirte Schwefelsäure verwandelt den Anisalkohol in ein <sup>Anisalkohol.</sup> röthliches Harz; ebenso wirkt die wasserfreie Phosphorsäure. Bei mäßigem Erwärmen des Anisalkohols mit Chlorzink tritt heftige Einwirkung ein, unter Bildung von Wasser und einer aufschwimmenden öartigen, bei dem Erkalten zu einer harten, glasartigen, erst bei 100° schmelzenden Masse erstarrenden, in Wasser und in Alkohol unlöslichen, in Schwefelkohlenstoff löslichen Substanz. Bei der Einwirkung von salzs. Gas auf Anisalkohol wird ersteres unter Wärmeentwicklung absorbirt, die Flüssigkeit trübt sich und scheidet sich dann zu einer unteren Schichte von wässriger Salzsäure, und einer oberen Schichte, welche die Chlorverbindung des in dem Anisalkohol enthaltenen Radicals zu sein scheint; letztere Schichte, rasch mit verdünnter Lösung von kohlenst. Kali und dann mit Wasser gewaschen, bildet ein farbloses, nach Früchten riechendes und brennend schmeckendes Oel, das bei Einwirkung von alkoholischer Ammoniakflüssigkeit sich schnell zu Chlorammonium und Anisalkohol zersetzt und auch schon durch Lösungen kohlenst. Alkalien in ähnlicher Weise zersetzt zu werden scheint. Chloranisyl wirkt auch in der Kälte heftig auf Anisalkohol ein, unter Entwicklung salzs. Dämpfe; es bildet sich Anissäure und eine harzartige, in Alkohol und in Aether unlösliche, in Chloroform lösliche Substanz.

G. Wilson (1) hat, neben historischen Notizen über <sup>Glycerin.</sup> das Glycerin und namentlich die medicinische Anwendung desselben, Angaben gemacht über die Gewinnung desselben im Großen durch Zerlegung der neutralen Fette mittelst Wasserdampf in der Hitze (vgl. S. 527), wo Glycerin nebst fetten Säuren übergeht und die untere Schichte des Destillats bildet; es wird concentrirt und, wenn es noch gefärbt ist, durch wiederholte Destillation gereinigt.

(1) Pharm. J. Trans. XV, 283.

## Nitroglycerin.

Bezüglich der Darstellung des Nitroglycerins oder a. g. Glonoina (1) theilt de Vrij (2) Folgendes mit. Am besten mischt man 100 Grm. Glycerin (das bei 150° concentrirt wurde und 1,262 spec. Gew. hat) allmählig zu 200 Cubikcentimeter Salpetersäurehydrat  $\text{NO}_3$ ,  $\text{HO}$ , die sich in einer Kältemischung befinden, unter stetem Umrühren und mit der Vorsicht, daß man vor jedem neuen Zusatz von Glycerin die Temperatur der Flüssigkeit wieder auf  $-10^\circ$  sinken läßt (es ist zu beachten, daß die Temperatur niemals über  $0^\circ$  steigen darf); wenn eine homogene Mischung entstanden ist, setzt man allmählig 200 Cubikcentimeter concentrirte Schwefelsäure hinzu, in der Art, daß die Temperatur der Flüssigkeit nie über  $0^\circ$  steigt (bei einer höheren Temperatur kann sofort heftige Einwirkung und Umherschleudern der Flüssigkeit eintreten); das nach dem Zusatz der Schwefelsäure als ölarartige Schichte aufschwimmende Nitroglycerin (200 Grm. betragend) wird mittelst eines Scheidetrichters von der sauren Flüssigkeit getrennt (aus letzterer wurden durch Verdünnen mit Wasser noch 20 Grm. Nitroglycerin erhalten); das rohe Nitroglycerin wird in möglichst wenig Aether gelöst, die Lösung wiederholt mit Wasser geschüttelt, bis dieses nicht mehr Lackmus röthet, der Aether dann verdunstet und das Nitroglycerin bis sein Gewicht constant bleibt im Wasserbade erwärmt (3). So wurden 184 Grm. gereinigtes Nitroglycerin erhalten. Dieses ist eine hellgelbe ölarartige Flüssigkeit, von 1,595 bis 1,600 spec. Gew. bei 15; bei 160° zersetzt es sich unter Entwicklung röthlicher Dämpfe, bei höherer Temperatur explodirt es unter Zerschmetterung des Gefäßes oder entzündet es sich ohne Explosion; durch den Schlag wird es gleichfalls unter Detonation zersetzt.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 450. — (2) J. pharm. [3] XXVIII, 38; Pharm. Centr. 1855, 570. — (3) G. Merck (N. Jahrb. Pharm. IV, 137) beschrieb eine heftige Explosion von Nitroglycerin, dessen ätherische Lösung einer jedenfalls  $-100^\circ$  nicht übersteigenden Temperatur ausgesetzt worden war.

Gut gereinigtes Nitroglycerin liefs sich jahrelang ohne Zersetzung aufbewahren. In ätherischer Lösung wird es durch Schwefelwasserstoff unter reichlicher Abscheidung von Schwefel zersetzt.

Berthelot und Luca (1) haben die Resultate von Versuchen über die Einwirkung der Chlor- und der Bromverbindungen des Phosphors auf das Glycerin vorläufig mitgetheilt. Dreifach- und Fünffach-Chlorphosphor wirken in ähnlicher Weise auf das Glycerin ein ( $\text{PCl}_3$  jedoch noch mit gröfserer Heftigkeit als  $\text{PCl}_5$ ); als Hauptproduct bildet sich Dichlorhydrin  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2$  (2) nebst einer gewissen Menge Chlorhydrin  $\text{C}_6\text{H}_6\text{ClO}_4$  (3) und Epichlorhydrin (4). Die entsprechenden Bromverbindungen des Phosphors wirken schwächer auf das Glycerin ein; es wird dabei hauptsächlich Dibromhydrin  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_2$  gebildet, welches durch Destillation getrennt werden kann und dann eine neutrale, in Wasser unlösliche, in Alkohol und in Aether lösliche, eigenthümlich und dem Dichlorhydrin ähnlich riechende, bei  $219^\circ$  siedende Flüssigkeit von 2,11 spec. Gew. bei  $10^\circ$  darstellt.

Einwirkung  
von Chlor-  
u. Bromphos-  
phor auf  
Glycerin.

Das Glycerin wurde bereits seit längerer Zeit als ein den Alkoholen vergleichbarer Körper, die Fette als den Aetherarten analoge Substanzen betrachtet. Die neueren Untersuchungen über die durch Einwirkung von Säuren auf das Glycerin entstehenden Verbindungen (5) haben zu

Constitution  
des Glycerins.

(1) Cimento II, 295. — (2) Jahresber. f. 1854, 449. — (3) Jahresber. f. 1853, 455. — (4) Epichlorhydrin nannte Berthelot (Ann. ch. phys. [8] XLI, 299) einen Körper, welchen er erhielt durch 72stündiges Erhitzen von Dichlorhydrin mit überschüssigem salz. Gas in einem zugeschmolzenen Kolben auf  $100^\circ$ , Sättigen der Säure mit Kali und Destilliren, oder durch Auflösen von Dichlorhydrin in dem 15- bis 20fachen Gewicht rauchender Salzsäure, 15stündiges Erhitzen der Lösung auf  $100^\circ$ , Neutralisiren mit Kalk und Destilliren. Es ist ein farbloses, bei 120 bis  $130^\circ$  siedendes Oel, von 1,2 bis 1,3 spec. Gew.; Berthelot glaubt, daß seine Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_6\text{ClO}_2$  sei. — (5) Jahresber. f. 1853, 451 ff.; f. 1854, 448 ff.

Constitution  
des Glycerins.

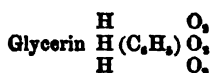
weiteren Betrachtungen über die Constitution des ersteren Körpers Anlaß gegeben. Berthelot selbst, welcher erkannt hatte, daß das Glycerin mit Säuren nach drei verschiedenen Verhältnissen unter Elimination der Elemente des Wassers Verbindungen eingehen kann (1), hatte damit das Glycerin als einen mehrsäurigen Alkohol (eine Alkoholart, in welcher mehrere Aeq. Wasserstoff der Vertretung durch säurebildende Radicale fähig sind) characterisirt (2).

Gerhardt (3) sprach die Ansicht aus, daß das Glycerin, ähnlich den zweibasischen Säuren, auf 2 At. Wasser ( $2\text{H}_2\text{O}_2$ ) als Typus zu beziehen sei, in der Art aber, daß die in ihm enthaltene Atomgruppe  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$ , welche als Glyceryl bezeichnet werden könne, 1 Aeq. Wasserstoff vertrete; dann sind in dem Glycerin noch 3 Aeq. vertretbaren Wasserstoffes enthalten. Diese Betrachtungsweise wird verdeutlicht durch die Formeln:

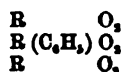
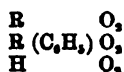
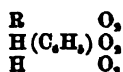
2 At. Wasser	$\begin{array}{c} \text{HO} \backslash \text{HO} \\ \text{HO} / \text{HO} \end{array}$	Acetin	$\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)\text{O} \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array} \begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)\text{O} \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$
Glycerin	$\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)\text{O} \backslash \text{HO} \\ \text{H} \quad \text{O} / \text{HO} \end{array}$	Diacetin	$\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)\text{O} \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array} \begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)\text{O} \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array} \begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)\text{O} \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$
Chlorhydrin	$\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)\text{O} \backslash \text{H} \\ \text{H} \quad \text{O} / \text{Cl} \end{array}$	Triacetin	$\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)\text{O} \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array} \begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)\text{O} \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array} \begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)\text{O} \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$
Dichlorhydrin	$\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2) \backslash \text{H} \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	Benzochlorhydrin	$\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2) \backslash \text{H} \\ \text{Cl} \quad \text{O} \end{array} \begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)\text{O} \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$
Epichlorhydrin	$\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2) \\ \text{Cl} \end{array}$		

A. Wurtz (4) bezieht das Glycerin auf  $3\text{H}_2\text{O}_2$  als Typus, unter der Voraussetzung, die Gruppe  $\text{C}_3\text{H}_5$  vertrete 3 Aeq. Wasserstoff (5); es sind dann in dem Glycerin gleichfalls noch 3 Aeq. durch Säureradiale (R) vertretbaren Wasserstoffes enthalten:

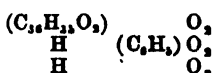
(1) Jahresber. f. 1854, 450. — (2) Berthelot sprach seine Ansicht (Ann. ch. phys. [3] XLI, 319) in der Art aus, daß sich das Glycerin im Vergleich zu dem gewöhnlichen Alkohol in ähnlicher Weise verhalte, wie die dreibasische Phosphorsäure im Vergleich zu der Salpetersäure. — (3) Traité de chim. organ. III, 948. — (4) Ann. ch. phys. [3] XLIII, 492. — (5) Diese dreibasische Atomgruppe  $\text{C}_3\text{H}_5$  wäre isomer mit der als Allyl oder Propylenyl bezeichneten einbasischen (vgl. S. 616 ff.).

Constitution  
des Glycerins.

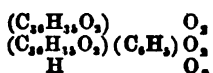
und drei Reihen ätherartiger Verbindungen sind möglich :



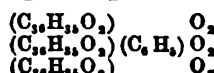
welchen beispielsweise folgende Verbindungen angehören :



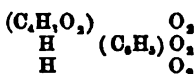
Monostearin



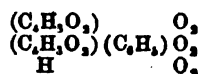
Distearin



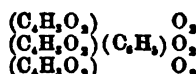
Tristearin



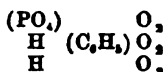
Acetin



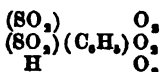
Diacetin



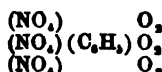
Triacetin



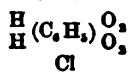
3bas. Phosphorglycerins.



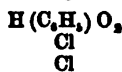
1bas. Schwefelglycerins.



Trinitroglycerin



Chlorhydrin



Dichlorhydrin



Trichlorhydrin

Die Chlorverbindungen, und das nach dieser Ansicht als  $(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}_2$  zu betrachtende Benzochlorhydrin, leitet

Wurtz in entsprechender Weise von dem Glycerin ab, wie das Chloräthyl  $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$  von dem Alkohol  $\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}_2$ , durch Einführen von Cl an die Stelle von  $\text{H.O}_2$ . — Bezüglich der von Berthelot und Luca (1) untersuchten Einwirkung des Jodphosphors auf das Glycerin glaubt Wurtz, daß sich hierbei zuerst Trijodhydrin bilde, welches zu Jodpropylenyl (2) und freiem Jod zerfalle  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{J}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{J} + 2\text{J})$ ; er denkt sich die Einwirkung vor sich gehend entsprechend der Gleichung

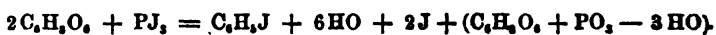


(1) Jahresber. f. 1854, 451 f. — (2)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ , im vorhergehenden Jahresbericht als Jodpropylen bezeichnet.

Constitution  
des Glycerins.

Berthelot und Luca (1), welche für die bei ihren Versuchen beobachtete Einwirkung die Erklärung

$2\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2 + \text{PJ}_3 = \text{C}_3\text{H}_5\text{J} + 4\text{HO} + \text{J} + (\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2 + \text{PO}_2 - \text{HO})$   
gegeben hatten, erinnern gegen die Auffassungsweise von Wurtz, daß nicht der sechste Theil, sondern die Hälfte des im angewendeten Jodphosphor enthaltenen Jods in der Form von Jodpropylenyl erhalten wird; daß sich bei der Einwirkung nachgewiesener Maßen auch Wasser bildet, und daß sie nicht den Jodphosphor  $\text{PJ}_3$ , sondern  $\text{PJ}_2$  bei ihren Versuchen angewendet hatten. Sie haben übrigens auch Versuche angestellt über die Einwirkung von  $\text{PJ}_2$  auf Glycerin; diese Einwirkung geht stürmischer und weniger regelmäßig vor sich als die von  $\text{PJ}_3$ , giebt übrigens fast dieselben Producte, wenn auch in anderem Verhältniß. 100 Th.  $\text{PJ}_2$  und 100 Th. Glycerin gaben 40 bis 46 Th. Jodpropylenyl und 13 bis 14 Th. Wasser; der dritte Theil des in  $\text{PJ}_2$  enthaltenen Jods geht also in Jodpropylenyl über, und die Einwirkung läßt sich ausdrücken durch die Gleichung:



Die hier stattfindende Einwirkung läßt sich auch nach Wurtz' Betrachtungsweise auffassen. Zur Darstellung von Jodpropylenyl ist die Behandlung des Glycerins mit  $\text{PJ}_2$  vortheilhafter als die mit  $\text{PJ}_3$ .

Kohlen-  
wasser-  
stoffe;  
flüchtige  
Öle.  
Paraffin.

Filipuzzi (2) untersuchte Paraffin, welches von White, Young u. Comp. in Glasgow durch Destillation eines bituminösen Schiefers dargestellt war. Es war weiß, krystallinisch, geruch- und geschmacklos, von 0,861 spec. Gew. bei 15°, bei 55° schmelzend; bei fractionirter Kry-

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 350. — (2) Wien. Acad. Ber. XVII, 425; im Ausz. Cimento II, 449; J. pr. Chem. LXVIII, 60. Ueber die Litteratur bezüglich der fabrikmäßigen Bereitung des Paraffins vgl. den Bericht über technische Chemie.

stallisation aus der alkoholischen Lösung ergab es Portionen von verschiedenem Schmelzpunkt (45 bis 59°), welche sämmtlich Kohlenstoff und Wasserstoff nach gleichen Aequivalenten enthielten. Mit Salpetersäure behandelt bildete es Bernsteinsäure und Buttersäure (1).

Paraffin.

J. Otto (2) empfiehlt zur Sublimation des Naphtalins, etwa  $\frac{1}{2}$  Pfund rohes Naphtalin in eine große Porcellanschale zu geben, einen Bogen Fließpapier darüber zu kleben oder zu drehen, und die Schale auf das Sandbad zu stellen, wo sie sich nach einigen Stunden mit blendend weißen Blättern von Naphtalin erfüllt findet; dieses Sublimat wird nach dem Erkalten herausgenommen und die Operation wiederholt, wobei man zweckmäßig den in der Schale befindlichen Kuchen von Naphtalin mit einigen Scheiben Fließpapier bedeckt, welche das Oel einsaugen. Die bei wiederholten Operationen zuletzt sich ergebenden Sublimate sind gelblich.

Naphtalin und davon sich Ablotendes.

Erhitzt man, nach L. Dusart (3), Nitronaphtalin,  $C_{10}H_7NO_2$ , mit einem dicken Brei von 2 Th. Kali, in möglichst wenig Wasser gelöst, und 1 Th. frisch gelöschtem Kalk 6 Stunden lang im Wasserbade, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, so wird ersteres vollkommen zer setzt, unter röthlicher Färbung der Masse und Bildung eines Körpers von der Formel  $C_{10}H_7NO_2$ , welchen Dusart *Nitronaphtalin* nennt und als das Substitutionsproduct eines mit dem Cinnamen isomeren Kohlenwasserstoffs betrachtet. Zu seiner Gewinnung vertheilt man die Masse in viel Wasser, zieht nach dem Absetzen des unlöslichen Products und des Kalks die überstehende alkalische Flüssigkeit, die eine stark gelb färbende Säure enthält, mit einem Heber ab, und wäscht so lange mit Wasser, als sich dieses noch färbt. Der ungelöst bleibende Theil wird zur Entziehung des Kalks mit verdünnter Salzsäure behandelt und

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 608. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 388; J. pr. Chem. LXIV, 516. — (3) In der S. 556 angef. Abhandl.



Naphtalin  
und davon  
sich Abiel-  
tendes.

auf einem Filter gewaschen, bis die Säure entfernt ist. Er enthält dann das Nitrophtalin, dem eine braunfärbende Substanz beigemengt ist, welche letztere nur durch Destillation in einem Strom von Wasserdampf von ersterem zu trennen ist. Das Nitrophtalin destillirt hierbei langsam über und verdichtet sich in öltartigen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Tröpfchen. Destillirt man über freiem Feuer, so ist das Product weniger rein, und man muß die Operation beendigen, wenn röthliche Dämpfe auftreten. Das reine Nitrophtalin ist strohgelb, geschmacklos, schwach aromatisch riechend. Es schmilzt bei  $48^{\circ}$ , fängt bei  $290^{\circ}$  an zu sieden und verflüchtigt sich zwischen  $300^{\circ}$  und  $320^{\circ}$  unter Rücklassung von nur wenig Kohle. Es ist leicht löslich in Aether und Steinkohlentheeröl, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht löslich in heissem und daraus in langen Nadeln krystallisirend; es löst sich nur wenig in heissem Wasser. Concentrirte Kalilauge zersetzt es in der Wärme unter Bildung einer gelben Säure; Kalk und Baryt wirken ähnlich, aber schwächer. — Erhitzt man das Nitrophtalin trocken und innig gemengt mit einem grossen Ueberschuss an Kalk, so entwickelt sich, neben viel Ammoniak, ein riechendes Oel, und die Retortenwände bekleiden sich gleichzeitig mit langen gelben Nadeln, welche sich (wie das von Laurent durch Erhitzen von Nitronaphtalin mit Kalk erhaltene Naphtase) in Schwefelsäure mit schön veilchenblauer Farbe lösen. Die öltartige Substanz giebt in ihrer wässerigen Lösung mit Eisenchlorid nach einiger Zeit einen indigblauen Niederschlag, der durch Alkalien roth wird. — Schwefelsäure löst das Nitrophtalin mit rother Farbe. Durch Einwirkung von Schwefelammonium entsteht eine organische Base, das *Phtalidin*,  $C_{10}H_8N$  (vgl. S. 556 f.).

Die schon S. 631 erwähnte gelbe Säure, welche sich durch secundäre Wirkung des Alkalis auf das Nitrophtalin bildet, nennt Dusart *Nitrophtalinsäure*. Man erhält sie am besten durch Erhitzen von 1 Th. Nitrophtalin mit 2 Th. Kali und 1 Th. Kalk, nicht über  $100^{\circ}$ . Die wässerige Lö-

sung wird mit Salzsäure übersättigt, und die sich abscheidenden gelben Flocken der Säure, nach dem Waschen und Trocknen, aus einer Mischung von 1 Th. Wasser und 2 Th. 36 grädigem Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet dann kleine, sternförmig gruppirte, goldgelbe Nadeln. Sie ist geruchlos, nicht flüchtig, wenig löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol. Ihre Analyse entsprach der Formel  $C_{22}H_{14}N_2O_{10}$ ; ihr Aequivalent ist indessen nicht festgestellt. Das sehr leicht lösliche, stark tingirende Kalisalz krystallisirt in kleinen röthlichgelben warzigen Krystallen; das Ammoniaksalz wird durch salpeters. Silberoxyd roth, durch essigs. Bleioxyd orangegegelb, durch Kalk und Baryt gelb und durch Kupferoxydsalze grünlichgelb gefällt. Das Bleisalz explodirt beim Erhitzen oder beim Auftröpfeln von concentrirter Schwefelsäure.

Naphtalin  
und davon  
sich Ablei-  
tendes.

Bei Untersuchung der bei viel höherer Temperatur als das s. g. »todte Oel« übergehenden Producte des Steinkohlentheers erhielt C. G. Williams (1) eine feste, von Laurent als ein Gemenge von Pyren und Chrysen betrachtete Substanz, die, anfangs glänzend gelb, am Licht eine braune Färbung annahm. In Aether löste sich der gröfsere Theil unter Rücklassung eines gelben Pulvers von unreinem Chrysen, welchem nur durch lange Behandlung mit Aether die anhängende braune ölarartige Materie entzogen werden konnte. Erst durch Auflösen in siedender Steinkohlentheer-Naphta und Krystallisirenlassen wurde das Chrysen in glänzenden gelben Flittern erhalten, deren Analyse den Kohlenstoff und Wasserstoff, übereinstimmend mit Laurent, im Atomverhältnifs  $C_{13}H_4$  (gef. 94,63 pC. Kohlenstoff und 5,37 pC. Wasserstoff) ergab. Die daraus erhaltene Nitroverbindung, durch deren Analyse das Aequivalent festgestellt werden kann, ist glänzend gelb. — Pyren war nur in äußerst geringer Menge aufzufinden.

Chrysen;  
Pyren.

(1) Chem. Gaz. 1855, 405; J. pr. Chem. LXVII, 248.

Kohlenwas-  
serstoffe  
 $C_nH_{n-6}$ .

A. H. Church (1) hat die Siedepuncte mehrerer Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{n-6}$  genauer bestimmt. Er fand für *Benzol*  $C_{12}H_6$  (aus Benzoëssäure dargestellt, und aus Steinkohlentheer erhalten und durch wiederholte Krystallisation gereinigt)  $80^{\circ},8$ ; für *Toluol*  $C_{14}H_8$  (aus Toluylsäure dargestellt und aus Steinkohlentheer erhalten)  $103^{\circ},7$ ; für *Xylol*  $C_{16}H_{10}$  (aus Steinkohlentheer und aus rohem Holzgeist erhalten)  $126^{\circ},2$ ; für *Cumol*  $C_{18}H_{12}$  (aus Cuminsäure dargestellt und aus Steinkohlentheer erhalten)  $148^{\circ},4$ ; für *Cymol*  $C_{20}H_{14}$  (aus Kümmelöl oder aus Steinkohlentheer erhalten)  $170^{\circ},7$ . Die Siedepuncte gelten für 760<sup>mm</sup> Barometerstand; die in dieser Reihe dem Mehrgehalt an  $C_2H_2$  entsprechende Siedepuncterhöhung ist durchschnittlich  $22^{\circ},5$ . — Church bemerkt noch, daß das Toluol sich bei der Destillation theilweise durch Oxydation verändert, wenn die Dämpfe in dem oberen Theil der Retorte eine höhere Temperatur als die der siedenden Flüssigkeit annehmen; bei 14 tägigem Digeriren von Toluol mit Natrium in verschlossenen Gefäßen bilden sich zwei andere Substanzen, von  $97^{\circ}$  und von  $112^{\circ}$  Siedepunct. Bei der Destillation von Nelkensäure (deren Formel Church mit Gerhardt zu  $C_{20}H_{18}O_4$  annimmt) mit überschüssigem Baryt bildet sich wahrscheinlich ein dem Cumol und dem Mesitol isomer, bei etwa  $142^{\circ}$  siedender Kohlenwasserstoff  $C_{18}H_{12}$ . — Aus dem Toluol stellte Church *sulfotoluols*. Baryt  $C_{14}H_7BaS_2O_6$  und *nitrosulfotoluols*. Baryt  $C_{14}H_7(NO_4)BaS_2O_6$  dar; die Nitrosulfotoluolsäure, wie auch die entsprechenden von dem Benzol, Xylol und Cumol sich ableitenden Säuren erhielt er durch Behandlung der Nitrosubstitutionsverbindungen (des Nitrotoluols u. s. w.) mit rauchender Schwefelsäure; die Nitrosulfocymolsäure stellte er (da das Nitrocymol  $C_{20}H_{18}(NO_4)$  (2) noch nicht bekannt war) durch Auflösen von Sulfocymolsäure in rauchender Salpetersäure dar. Ueber

(1) Phil. Mag. [4] IX, 256; im Ansz. J. pr. Chem. LXV, 383; Pharm. Centr. 1855, 400. — (2) Vgl. S. 546 f.

die Salze dieser Nitrosulfosäuren giebt Church hier nur an, daß sie bei dem Erhitzen abbrennen. Kohlenwasserstoffe  
 $C_{10}H_{10}$

Speciellere Angaben hat Church (1) noch über das *Xylol*  $C_{10}H_{10}$  und einige davon sich ableitende Substanzen mitgetheilt (2). Er erhielt aus dem leichten Steinkohlentheeröl nur eine geringe Menge reines, bei  $126^{\circ},2$  siedendes Xylol; aus 16 Unzen des aus rohem Holzgeist durch Zusatz von Wasser abgeschiedenen Oels erhielt er nach Cahours' Verfahren (3) etwa 1 Unze unreines, bei  $126$  bis  $128^{\circ}$  siedendes Xylol. Aus solchem unreinem Xylol bereitete er durch Auflösen in kalt gehaltener Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. und nachherigen Zusatz von Wasser unreines *Nitroxylol* als eine gelbe ölige Flüssigkeit von größerem spec. Gew. als Wasser, welche gehörig ausgewaschen sich bei dem Aufbewahren nicht zersetzt und weniger angenehm als Nitrobenzol riecht; er stellte daraus durch den bekannten Reductionsprocess die Base dar, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren ihres oxals. Salzes und nachherige Abscheidung aus demselben durch Destillation mit Kalk reiner erhalten wurde. Das so erhaltene *Xylidin* wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Platinchlorid versetzt und über Schwefelsäure krystallisiren gelassen; es schied sich (nach dem Platingehalt der Krystalle beurtheilt) zuerst eine geringe Menge des Platindoppelsalzes von salzs. Oumidin in dünnen Nadeln, dann eine beträchtliche Menge des Doppelsalzes von salzs. Xylidin in sternförmig gruppirten kurzen gelben Nadeln, und zuletzt eine sehr kleine Menge des Doppelsalzes von salzs. Toluidin in orange-farbenen kurzen abgeplatteten Prismen aus. Durch Destillation des Xylidin-Doppelsalzes mit überschüssigem Aetznatron wurde das reine Xylidin  $C_{10}H_{11}N$  als ein fast farb-

(1) Phil. Mag. [4] IX, 453; im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 43; Pharm. Centr. 1855, 497. — (2) Frühere Angaben von Cahours über Xylol und Xylidin vgl. im Jahresber. f. 1850, 492. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1850, 491 f.

Kohlen-  
wasserstoffe  
 $C_nH_{n-4}$

loses, bei 213 bis 214° siedendes, Dahliapapier grünendes und geröthetes Lackmuspapier schwach bläuendes Oel erhalten, welches rasch den Sauerstoff der Luft absorbiert, sich dabei röthlich violett färbt und allmählig verharzt. Das oxals. und das schwefels. Salz dieser Base (nur diese Salze wurden dargestellt) reagiren sauer; das schwefels. Salz, dessen Säuregehalt der Formel  $C_{16}H_{11}N, HO, SO_3$  entsprach, ist schwerlöslich in kaltem Wasser, krystallisirt aber aus der Lösung in heissem Wasser in langen farblosen Nadeln. — Reines Xylol wurde mittelst rauchender Salpetersäure zu Nitroxylol umgewandelt, und letzteres in rauchender Schwefelsäure gelöst; nach 3 Tagen wurde die Lösung (welche eine Stunde lang auf 100° erhitzt worden war) mit Wasser verdünnt, mit kohlen. Baryt gesättigt, und das Filtrat im Wasserbade fast zur Trockene eingedampft; der Rückstand, ein citrongelbes krystallinisches Pulver, war *nitrosulfoxylois*. Baryt  $C_{16}H_8(NO_2)BaS_2O_6$ . Als 1 Vol. reines Xylol mit 4 Vol. rauchender Schwefelsäure während 8 Tagen in Berührung gelassen wurde, fanden sich in dem theilweise noch ungelösten Xylol lange farblose büschelförmig vereinigte Nadeln von *Sulfoxyloisäure* (eine andere Menge derselben Säure war in der röthlichgelb gewordenen Schwefelsäure aufgelöst). Diese Säure reagirt stark sauer, schmeckt sauer und dann bitter, krystallisirt leicht aus ihrer Lösung in Xylol, ist leicht löslich in Wasser und in Schwefelsäure, zerfließt rasch an der Luft, läßt sich im leeren Raum oder in Xyloldampf ohne Zersetzung schmelzen (sie krystallisirt dann bei dem Erkalten in Prismen), färbt sich aber über ihren Schmelzpunkt erhitzt dunkel. Ihr Barytsalz krystallisirt in perlgänzenden Blättchen  $C_{16}H_8BaS_2O_6$ ; seine wässrige Lösung wird bei dem Kochen nicht verändert.

Hilkenkamp (1) hat die Zersetzungsproducte des

(1) Ann. Ch. Pharm. XCV, 86; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 344; Pharm. Centr. 1855, 619; Ann. ch. phys. [3] XLV, 344; Chem. Gaz. 1855, 461.

*Nitrobenzols* und des *Nitrotoluols* durch schwefl. Ammoniak untersucht. Hinsichtlich der Einwirkung des schwefl. Ammoniaks auf organische Nitroverbindungen ist bis jetzt wenig bekannt; Piria (1) hatte mittelst derselben aus dem Nitronaphtalin zwei isomere Säuren, die Thionaphtamsäure und die Naphtionsäure erhalten. — Zur Darstellung der zu der Untersuchung verwendeten Kohlenwasserstoffe nahm Hilkenkamp das käufliche s. g. Benzol (Steinkohlentheeröl), reinigte diese Flüssigkeit zunächst durch wiederholtes Schütteln derselben mit einem gleichen Volum stets erneuter verdünnter Schwefelsäure (aus 1 Th. concentrirter Säure und 9 Th. Wasser), bis die Säure auch nach längerer Berührung mit der ölartigen Flüssigkeit farblos blieb, dann durch Schütteln mit einem gleichen Volum Aetzkalklauge von 1,07 spec. Gew. (eine einmalige Behandlung mit letzterer war meistens genügend); das auf diese Art wasserhell-erhaltene Theeröl wurde mit Chlorcalcium zusammengebracht, wo sich ein violetter Körper abschied, und von diesem durch Destillation getrennt. Das Destillat war farblos, angenehm ätherisch riechend, und veränderte nun in Berührung mit Chlorcalcium sich nicht. Zur Isolirung der darin enthaltenen Bestandtheile wurde dasselbe der fractionirten Destillation unterworfen, und diese Operation mit den (bei dem Steigen des Siedepuncts um je 2°,5 besonders aufgefangenen) Destillationsproducten sehr oft wiederholt. Bei diesen Operationen zeigte sich bei drei Temperaturen, 80 bis 85°, 107,5 bis 112°,5, und 137,5 bis 142°,5, ein annäherndes Constantbleiben des Siedepuncts; doch konnte nur aus dem zwischen 80 bis 85° Uebergegangenen durch oft wiederholte fractionirte Destillation ein Körper von ganz constantem Siedepunct (fast 81°), nämlich Benzol, erhalten werden. Zur Bereitung von Nitrobenzol wurde die zwischen 80 bis 85°, zu der von Nitrotoluol die zwischen 110 bis 112°,5, und zu der von Nitrocumol die zwi-

Kohlen-  
wasserstoffe  
 $C_{12}H_{10}$ .

(1) Jahresber. f. 1850, 500.

Kohlen-  
wasserstoffe  
 $C_nH_{n-4}$

schen 145 bis 150° siedende Flüssigkeit benutzt, und die Nitroverbindungen durch Eintragen der Kohlenwasserstoffe in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure und Waschen des Products mit Wasser dargestellt.

Für die Darstellung der bei Einwirkung von schwefliger Ammoniak auf Nitrobenzol sich bildenden Producte fand Hilkenkamp folgendes Verfahren am Zweckmäßigsten. 80 Grm. Nitrobenzol wurden mit 340 Grm. trockenem schwefliger Ammoniak und 1 Liter wasserfreiem Weingeist in einen geräumigen Kolben gebracht, etwas festes kohlens. Ammoniak zugesetzt und das Ganze im Wasserbade während 8 bis 10 Stunden im Sieden erhalten; der Kolben war mit einem Kühlapparat verbunden, und das ammoniakhaltige Destillat wurde von Zeit zu Zeit zurückgegossen, noch ehe der Inhalt des Kolbens zu stossen begann und saure Reaction annahm. (Zur Verhütung der letzteren ist der Zusatz von kohlens. Ammoniak nothwendig; ohne ihn wird die Flüssigkeit bald sauer, das wesentlichste Einwirkungsproduct wird unter Entwicklung von schwefliger Säure wieder zersetzt, und die alkoholische Lösung giebt dann bei dem Concentriren nur einen braunen Theer.) Nach beendeter Einwirkung (wenn eine Probe der Flüssigkeit durch Wasser nicht mehr getrübt wurde) wurde die Flüssigkeit erkalten gelassen, von dem nach 24 bis 48 Stunden vollständig abgeschiedenen schwefliger Ammoniak abfiltrirt und das neutral reagirende Filtrat langsam zur öligen Consistenz eingedampft (auch hierbei muß durch Zusatz von etwas kohlens. Ammoniak die Flüssigkeit alkalisch erhalten werden, da sie sonst fast nur Krystalle von schwefliger Ammoniak giebt). Die so erhaltene braunrothe ölige Flüssigkeit schied nach 48 Stunden eine große Menge feiner weicher Blättchen und eine geringere Menge feiner harter Nadeln aus. Erstere verschwanden vollständig bei dem Abfiltriren der Flüssigkeit und dem Auspressen des Filtrerrückstands zwischen Fließpapier (sie schienen bei Einwirkung der Luft zu zerfließen und ließen sich nicht

wieder gewinnen). Die nadelförmigen Krystalle wurden durch Waschen mit einer Mischung von Aether und wasserfreiem Weingeist gereinigt, und bildeten nun ein weißes krystallinisches Pulver, welches als ein Ammoniaksalz  $C_{11}H_{14}N_4S_2O_{11} = C_{11}H_9(NH_4)_3N_3S_2O_{11}$  (nach dem Trocknen im leeren Raume) erkannt wurde. Die darin enthaltene Säure bezeichnet Hilkenkamp als *Dithiobenzolsäure*; die Entstehung des Ammoniaksalzes dieser Säure erklärt er, unter der Voraussetzung, daß ein Gehalt des Nitrobenzols an Dinitrobenzol seine Bildung veranlaßt habe, durch die Gleichung :



Er vermuthet, daß die feinen Blättchen das aus dem Nitrobenzol  $C_{11}H_9(NO_2)_2$  gebildete Einwirkungsproduct gewesen seien, dem wohl die Zusammensetzung  $C_{11}H_{10}N_2S_2O_6$  zukomme. — Das dithiobenzola. Ammoniak ist sehr leicht löslich in Wasser und wässrigem Weingeist, schwer löslich in wasserfreiem Alkohol, unlöslich in Aether; es verkohlt bei dem Erhitzen unter Aufblähen und Entwickelung des Geruchs nach schwefliger Säure. Seine wässrige Lösung reagirt schwach sauer; sie giebt mit anderen Salzen keine bemerkenswerthen Reactionen. Salzsäure und Schwefelsäure wirken, selbst concentrirt, auf dieses Salz in der Kälte nicht ein; bei dem Erhitzen entwickelt sich ein stechend riechendes Gas, aber keine schweflige Säure. Salpetersäure färbt schon in der Kälte die Lösung orangegelb, und verhält sich im Uebrigen wie die vorgenannten Säuren. Chlor bildet neben Spuren eines braunen harzigen Körpers eine reichliche Menge Chlorasil. — Alle Salze der Dithiobenzolsäure sind leicht löslich; nur das Barytsalz wurde noch genauer untersucht. Es wird erhalten durch Eintragen des Ammoniaksalzes in kochendes Barytwasser und Siedenlassen der Flüssigkeit so lange sich Ammoniak entwickelt, Entfernen des überschüssigen Baryts mittelst Kohlensäure, Verdampfen des Filtrats bis zum Erscheinen krystallinischer Abscheidungen und langsames weiteres Ab-

Kohlen-  
wasserstoffe.  
 $C_{11}H_{14}$ .



Kohlen-  
wasserstoffe  
 $C_nH_{n-6}$ .

dunsten, da das Salz nicht bei dem Abkühlen der Flüssigkeit weiter herauskrystallisirt; die so erhaltenen krystallinischen Krusten, durch Abfiltriren von der gelben Mutterlauge und durch Waschen mit Alkohol gereinigt, sind (im leeren Raume getrocknet)  $C_{12}H_6Ba_2N_2S_4O_{12}$ , weiß mit einem schwachen Stich ins Röthliche, unlöslich in wässerigem und wasserfreiem Alkohol sowie in Aether.

Zur Reduction des Nitrotoluols wurden 60 Grm. desselben mit 400 Grm. concentrirter Lösung von schwefligem Ammoniak und 1 Liter wasserfreiem Alkohol nach Zusatz von etwas kohlen. Ammoniak während 8 bis 10 Stunden unter Beobachtung der S. 638 erwähnten Vorsichtsmaßregeln im Sieden erhalten; die erkaltete und von den Ammoniaksalzen abfiltrirte Flüssigkeit wurde unter Zusatz von kohlen. Ammoniak concentrirt. Aus der rubinrothen, etwas schwerflüssigen Lösung schied sich eine reichliche Menge feiner, strahlenförmig gruppirter Blättchen ab, die durch wiederholtes Schlämmen in Aether (die ihnen noch anhaftende schwerere Mutterlauge setzte sich zuerst ab) farblos erhalten wurden. Die möglichst rasch getrockneten (weil mit Aether befeuchtet sich an der Luft langsam zersetzenden) Blättchen erwiesen sich als ein Ammoniaksalz  $C_{14}H_{12}N_2S_2O_6 = C_{14}H_8(NH_4)NS_2O_6$ , dessen Säure Hilkenkamp als *Thiotoluolsäure* bezeichnet; diese Säure  $C_{14}H_8NS_2O_6$  steht in derselben Beziehung zu dem Toluol  $C_{14}H_8$ , wie Piria's Thionaphtamsäure (1)  $C_{20}H_{12}NS_2O_6$  zum Naphtalin  $C_{20}H_{12}$ . Ihr Ammoniaksalz verändert sich an trockener Luft nicht, zersetzt sich aber an feuchter Luft allmählig unter Röthung; bei dem Erhitzen schmilzt es, ehe es verkohlt, zu einer gelben Flüssigkeit; es ist unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser und in Weingeist. Die wässrige Lösung wird durch andere Salze im Allgemeinen nicht gefällt; Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure verändern sie selbst bei dem Kochen nicht merk-

(1) Jahresber. f. 1850, 505.

lich; Chlor scheidet darin schwere gelbe öartige Tropfen aus, die den Geruch des Chloranils haben. — Thiotoluols. <sup>Kohlenwasserstoffe</sup>  
 $C_{11}H_8KNS_2O_6$  wird leicht erhalten durch Eintragen des Ammoniaksalzes in eine kochende Lösung von kohlen.  $C_{11}H_{10}$ .  
 Kali, Erhitzen bis kein Ammoniak mehr entweicht, Eindampfen zur Trockne im Wasserbad, Ausziehen des thiotoluols. Kali's aus dem Rückstand mittelst kochenden wasserfreien Weingeistes und Trocknen des beim Erkalten des heifs filtrirten Auszugs sich in kleinen Warzen auscheidenden Salzes im leeren Raum. Es ist an der Luft beständiger als das Ammoniaksalz, schwerer löslich in Wasser und in Weingeist. — Das Natronsalz, in entsprechender Weise dargestellt, bildet kleine weisse warzenförmige Krystalle, ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in wasserfreiem Alkohol, unlöslich in Aether. — Das Barytsalz, ebenso wie der dithiobenzols. Baryt dargestellt, bildet weisse krystallinische Krusten.

Die Nitroverbindung, welche aus dem bei 145 bis 150° siedenden, Cumol enthalten sollenden Gemenge von Kohlenwasserstoffen dargestellt war (vgl. S. 637f.), war bei gleicher Behandlung mit schweflgs. Ammoniak, wie im Vorhergehenden angegeben wurde, selbst nach 8 tägigem Sieden noch nicht vollständig umgewandelt, sofern die alkoholische Flüssigkeit auch dann noch durch Wasser getrübt wurde. Aus der concentrirten alkoholischen Lösung schieden sich Blättchen von thiotoluols. Ammoniak ab, wonach in jenem Gemenge auch noch Toluol enthalten war; das Nitrocumol scheint durch schweflgs. Ammoniak nicht verändert zu werden, oder mindestens kein krystallinisches Product zu bilden.

Aus den von den Krystallen des dithiobenzols. und des thiotoluols. Ammoniak getrennten braunen Mutterlaugen liefs sich durch Behandlung derselben mit Salzsäure ein der Naphtionsäure (1) entsprechender Körper nicht er-

(1) Jahresber. f. 1850, 501.

Kohlen-  
wasserstoffe  
 $C_nH_{2n-6}$ .

halten; es konnten keine Krystalle abgeschieden werden, sondern es setzte sich nur eine sehr geringe Menge eines braunen Pulvers ab.

Das *Azobensid*  $C_{12}H_8N$  oder  $C_{24}H_{16}N_2$  krystallisirt nach Marignac (1) bei dem Abkühlen oder Verdunsten seiner alkoholischen Lösung in orangerothern dünnen rhombischen Blättchen, einer monoklinometrischen Combination  $OP. + P. - P. \infty P \infty. + P \infty. - 2 P \infty$ ; es ist  $+P: +P$  im klinodiagonalen Hauptschnitt  $= 55^\circ 10'$ ,  $-P: -P$  daselbst  $= 75^\circ 39'$ ,  $OP: +P = 101^\circ 0'$ ,  $OP: -P = 118^\circ 59'$ ,  $OP: \infty P \infty = 67^\circ 19'$ .

Terpentinöl  
und  
Isomere Oele.

Flückiger (2) untersuchte das s. g. *Templnöl*. Das in einigen Gegenden der Schweiz aus den im August und September gesammelten Zapfen der Weifstanne (*Pinus picea* L.) nach dem Zerschlagen derselben durch Destillation mit Wasser dargestellte Oel ist klar, frisch bereitet farblos, nimmt bei längerem Aufbewahren einen Stich in's Grünlichgelbe an, riecht angenehm balsamisch, besitzt die Fähigkeit, Sauerstoff in den wirksamen Zustand überzuführen (vgl. S. 290f.), in hohem Grade, ergab das spec. Gew. 0,866 bei  $5^\circ$ , 0,862 bei  $12^\circ$ . An der Luft färbt es sich schwach grünlichgelb und verharzt es unter Sauerstoffabsorption und Annahme saurer Reaction ziemlich rasch. Das rohe Oel zeigt einen von  $155$  bis über  $200^\circ$  steigenden Siedepunct, der grösste Theil desselben geht aber zwischen  $173$  und  $177^\circ$  über; diese Portion des Destillats zeigte, mittelst Chlorcalciums entwässert und nochmals rectificirt, den Siedepunct  $172^\circ$  ziemlich constant und 0,856 spec. Gew. bei  $6^\circ$ . Seine Zusammensetzung ist nach Brunner's Analysen die des Terpentins,  $C_{20}H_{16}$ . Durch Kalihydrat wird das rohe Oel gebräunt und bei der Destillation bleibt

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 89. — (2) Mittheilungen der Berner naturforschenden Gesellschaft, Juni 1855; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 1; im Ausz. mit Bemerkungen von Berthelot J. pharm. [8] XXIX, 38; Chem. Centr. 1856, 138.

das Kali als dunkle schmierige stechend riechende Masse zurück; das Destillat ergab nach dem Entwässern und Rectificiren den Siedepunct von 168 bis 173° steigend, das spec. Gew. 0,859 bei 6°, und roch nur schwach. Die Ausdehnung des Templinöls zwischen 30 und 130° wurde von der des Terpentins nicht wesentlich verschieden gefunden; auch die Löslichkeitsverhältnisse beider Oele stimmen überein, wie auch der Brechungsexponent (nach Delffs' Bestimmung 1,4671 für Templinöl, 1,4637 für französisches Terpentins). Die Einwirkung des Templinöls auf das polarisirte Licht wurde von Berthelot untersucht; in einer 100 Millimeter dicken Schichte dreht das rohe Oel die Polarisations-ebene für die Uebergangsfarbe um 85°,2, für den rothen Strahl um 65°,8 nach links; das bei der Rectification des rohen Oels unter 173° Uebergehende dreht die Polarisations-ebene für die Uebergangsfarbe um 92°,5 nach links.

Das Templinöl, mit  $\frac{1}{4}$  gewöhnlicher Salpetersäure und  $\frac{1}{4}$  Weingeist gemischt und öfters geschüttelt, bildet Terpin (s. g. Terpentinshydrat oder Terpentincampher  $C_{10}H_{16}O$ ); doch dauert es bei ihm, wie auch bei amerikanischem Terpentins, Sabina- und Wachholderöl viel länger (4 bis 6 Monate) bis sich Krystalle bilden, als bei französischem Terpentins, Citron- und Rosmarinöl, wo die Krystallbildung schon nach wenigen Tagen beginnt (doch verhält sich auch dasselbe Oel unter scheinbar gleichen Umständen oft in verschiedener Weise); ein Zusatz von etwa dem gleichen Volum Wasser zu der Mischung von Oel, Weingeist und Salpetersäure leitet bei allen Oelen die Bildung der krystallisirten Substanz rasch ein. Die Form der aus Templinöl erhaltenen krystallisirten Verbindung fand Flückiger mit der früher (1) an Terpinkrystallen beobachteten im Wesentlichen übereinstimmend. — Erstere, aus dem Templinöl entstehende Verbindung schmilzt bei 118° und erstarrt dann

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 728.

Terpentinöl  
und  
isomere Oele.

blättrig; sie siedet bei  $250^{\circ}$  und sublimirt zu langen Spießsen und Nadeln. Sie löst sich in 11,12 Th. kochenden Wassers und krystallisirt aus dieser Lösung in kurzen trüben zerbrechlichen Prismen; sie löst sich auch in fetten und flüchtigen Oelen, Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform (aus letzterer Lösung krystallisirt sie bei dem Erkalten in langen feinen Nadeln). Sie löst sich reichlich in rauchender und in gewöhnlicher Schwefelsäure zu einer tiefrothen Flüssigkeit, die auch in der Kälte bald schweflige Säure entwickelt, durch Wasser dann nur wenig getrübt wird, und aus welcher nicht wieder Templinöl dargestellt werden kann (auch bei Destillation jener Verbindung mit Chlorzink erhält man kein Templinöl); sie löst sich reichlich in gewöhnlicher Salpetersäure (Wasser scheidet sie wieder ab) und bei dem Erwärmen der Lösung tritt zuerst Ausscheidung einer dunkelgefärbten öligen Schichte, dann heftige explosionsartige Einwirkung ein; sie wird durch Salzsäure nicht verändert.

Wesentlich unterscheidet sich das Templinöl von dem Terpentiniöl und dem Citronöl, welche mit Chlorwasserstoff leicht krystallisirbare Verbindungen (ersteres  $C_{20}H_{16}$ , HCl, letzteres  $C_{20}H_{16}$ , 2 HCl) bilden, durch sein Verhalten zu dieser Säure. Es absorbirt ohne beträchtliche Temperaturerhöhung Chlorwasserstoffgas, unter starker Bräunung und Bildung eines schmierigen Absatzes. Aus dem bei  $-10^{\circ}$  vollständig mit Chlorwasserstoff gesättigten Oel scheidet sich bei monatelangem Stehen Nichts Krystallinisches ab; die Flüssigkeit, welche keine bestimmte Verbindung des Oels mit Chlorwasserstoff ist, giebt bei Digeriren mit Kalk und Destillation ein bei  $196$  bis  $200^{\circ}$  übergehendes Oel von 0,916 spec. Gew., welches ärmer an Chlorwasserstoff ist, und bei öfterer Wiederholung dieses Verfahrens erhält man wieder chlorwasserstofffreies Templinöl mit seinen ursprünglichen Eigenschaften. Aus dem mit Chlorwasserstoff gesättigten Templinöl erhielt Berthelot durch Behandlung

mit rauchender Salpetersäure (1) eine geringe Menge (etwa 2 pC.) einer krystallisirbaren Verbindung  $C_{20}H_{16}$ ,  $HCl$ , deren Einwirkung auf das polarisirte Licht sich nach Richtung und Gröfse ebenso ergab, wie die der festen Chlorwasserstoffverbindung des Oels von *Pinus maritima* (2). Terpentinöl  
and  
isomere Oele.

— Die Lösungen der Oele  $C_{20}H_{16}$  in Alkohol verhalten sich nach dem Sättigen mit Chlorwasserstoff anders; das Terpen-  
tinöl giebt wenig von der Verbindung  $C_{20}H_{16}$ ,  $2 HCl$ , die  
in der Flüssigkeit gelöst bleibt und sich erst bei dem Ver-  
dunsten zeigt; das Citronöl erstarrt bald zu einem Brei der  
Verbindung  $C_{20}H_{16}$ ,  $2 HCl$ , und ebenso verhält sich das  
Templinöl (375 Grm. des letzteren, gemischt mit 120 Grm.  
wasserfreiem Weingeist, gaben 315 Grm. der Verbindung).

— Die aus Templinöl erhaltene krystallisirbare Verbindung  
verhält sich wie die aus Citronöl dargestellte; sie schmilzt bei  
 $55^{\circ}$ , erstarrt strahlig-krystallinisch, ist nicht ohne Zer-  
setzung flüchtig, ist unlöslich in Wasser und in kaltem  
Weingeist, krystallisirt aus heifs gesättigten weingeistigen  
Lösungen in lockeren Blättchen (manchmal scheidet sie  
sich auch als ölige, nicht wieder krystallisirende Flüssigkeit  
aus), löst sich in flüchtigen und fetten Oelen, in Schwefel-  
säure und in Salpetersäure in der Wärme (die Lösungen  
scheiden auf Zusatz von Wasser die Verbindung wider aus,  
bei stärkerem Erhitzen der Lösungen tritt Zersetzung ein).

— Sabinaöl und Wachholderöl gaben direct keine feste  
Chlorwasserstoffverbindung.

Die durch trockene Destillation erhaltenen, mit dem  
Terpentinöl isomeren Oele, z. B. das Caoutchin, Bernsteinöl,

(1) Berthelot fand schon früher (Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 225), dafs sich mittelst rauchender Salpetersäure kleine Mengen der kry-  
stallisirbaren Verbindungen von Chlorwasserstoff und Terpentinöl oder  
mit diesem isomeren Oelen von flüssigen Verbindungen trennen lassen;  
behandelt man eine Mischung solcher Verbindungen in einer tubulirten  
Retorte mit jener Säure, so werden die flüssigen Verbindungen unter  
lebhafter Einwirkung zerstört, und die feste Verbindung sublimirt unver-  
ändert. — (2) Jahresber. f. 1853, 519.

Terpentinöl  
und  
isomere Oele.

Steinöl und auch Colophen und Metaterebenten, unterscheiden sich von dem Terpentinöl, Templinöl, Citronöl u. a. dadurch, daß sie weder durch Aufnahme der Elemente des Wassers krystallisirbare Verbindungen (s. g. Terpin), noch feste Chlorwasserstoffverbindungen bilden. Bolley (1) hatte vorgeschlagen, das Steinöl in der Art auf einen Zusatz von Terpentinöl zu prüfen, daß man es mit Chlorwasserstoffgas sättigt und zuseht, ob sich eine feste Chlorwasserstoffverbindung bildet. Flückiger findet, da eine Verfälschung mittelst Templinöl sich auf diese Art nicht nachweisen ließe, es zweckmäßiger, dem auf einen Zusatz von Templin- oder Terpentinöl zu prüfenden Steinöl (oder auch Bernsteinöl) sein halbes Volum an einer Mischung von 1 Th. gewöhnlichem Weingeist, 2 Th. Salpetersäure und 2 Th. Wasser zuzusetzen und öfters zu schütteln, wo bei Anwesenheit eines solchen (wenn auch nur 2 bis 3 pC. betragenden) Zusatzes nach 2 bis 3 Tagen sich Krystalle der Verbindung  $C_{30}H_{22}O_6$  (Terpin) bilden.

Templinöl, in derselben Weise mit Schwefelsäure behandelt, wie es von Deville (2) für Terpentinöl geschehen war, wird dadurch weniger verändert als das letztere Oel. Bei allmählichem Zusatz von Schwefelsäure zu Templinöl scheiden sich schwarze Flocken ab, ohne daß sich schweflige Säure entwickelte; die von der pechartigen Ausscheidung getrennte Flüssigkeit war braunroth und dünnflüssig; bei dem Erwärmen entfärbte sie sich; sie begann gegen  $170^{\circ}$  zu sieden, ging bis  $186^{\circ}$  etwa zur Hälfte über, zeigte dann einen bis etwa  $280^{\circ}$  steigenden Siedepunct und hinterließ einen zähen braunen, in Weingeist unlöslichen Syrup von widerlichem Geruch und 1,037 spec. Gew. bei  $4^{\circ}$ ; Flückiger bezeichnet diesen syrupartigen Körper, um an seine Aehnlichkeit mit Berthelot's Metaterebenten (3) zu erinnern, als *Metatemplen*. Das bis  $186^{\circ}$  Uebergangene kochte bei

(1) Schweis. Gewerbebl., März 1853. — (2) Ann. ch. phys. [2] LXXV, 37; Berzelius' Jahresber. XXI, 386. — (3) Jahresber. f. 1853, 523.

170 bis 175° und unterschied sich nicht wesentlich vom <sup>Terpentinöl und isomere Oele.</sup> Templinöl selbst. Das über 186° Uebergegangene liefs sich meistens zwischen 175 bis 185° überdestilliren; es scheint eine eigenthümliche Modification des Templinöls zu sein und liefert kein Terpin.

Flückiger bespricht noch die Beziehungen des Templinöls zu einigen der mit ihm isomeren Oele, unter welchen es in Beziehung auf Abstammung dem Terpentiniöl am nächsten steht, in Beziehung auf Geruch, Siedepunct und Verhalten zu Chlorwasserstoff dem Citronöl, in Beziehung auf Geruch, Siedepunct und spec. Gew. dem Isoterebenten (1), während es sich von diesen Oelen durch seine Einwirkung auf das polarisirte Licht erheblich unterscheidet.

Anknüpfend an die oben (S. 646) erwähnten Vorschläge, die Bildung fester Verbindungen des Terpentiniöls und ähnlicher Oele mit den Elementen des Wassers oder mit Chlorwasserstoff zur Erkennung der Anwesenheit ersterer Oele zu benutzen, hat Berthelot (2) seine Erfahrungen darüber zusammengestellt, wie sich Beimengungen solcher flüchtiger Oele zu anderen erkennen lassen. Die Entstehung der krystallisirenden Verbindung, welche sich bei Einwirkung von Salpetersäure und Weingeist auf ein solches Oel bilden kann, läfst das Terpentiniöl als Beimischung zu solchen Oelen (dem Steinkohlentheeröl z. B.) erkennen, welche mit ihm nicht isomer sind. Die Bildung der krystallisirenden Chlorwasserstoffverbindung  $C_{10}H_{16}, HCl$  ist charakteristisch für das Terpentiniöl, läfst sich indefs, wenn das Terpentiniöl anderen Oelen zugemischt ist, nicht mit Sicherheit erhalten; bezüglich Berthelot's Erfahrungen in dieser Beziehung müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen. Eine Beimischung von Terpentiniöl zu einem Theeröl läfst sich daran erkennen, dafs die Flüssigkeit die Polarisations-ebene des Lichtes dreht.

(1) Jahresber. f. 1858, 528. — (2) J. pharm. [8] XXVIII, 450; Chem. Centr. 1856, 132; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 389.



Terpentinöl  
und  
isomere Oele.

Bezüglich der s. g. Hydrate des Terpinöls hat Berthelot (1) Folgendes mitgetheilt. Das krystallisirbare Hydrat [Terpin;  $C_{30}H_{22}O_6$  im krystallisirten,  $C_{20}H_{10}O_4$  im getrockneten Zustand (2)] erhält man am raschesten und reichlichsten, wenn man nach Deville's Vorschrift 4 Vol. frisch destillirtes Terpinöl, 3 Vol. Alkohol und 1 Vol. Salpetersäure in flachen Tellern stehen läßt. Eine Verdünnung der Salpetersäure mit einem gleichen Volum Wasser verhindert die Bildung jenes Hydrats nicht, wohl aber Verdünnung der Säure mit dem 4fachen Volum Wasser; in flachen Gefäßen geht die Bildung rascher (nach 2 bis 8 Tagen) vor sich, als in tiefen; Einwirkung des Sonnenlichts scheint für die Bildung des krystallisirbaren Hydrats nicht wesentlich zu sein. Berthelot schließt sich der Ansicht an, die Salpetersäure wirke bei der Bildung dieser Verbindung nur durch Contact, und er fand bestätigt, daß die Säure sich hierbei nicht verändert; der Alkohol dient nur als Lösungsmittel, die Einwirkung der Säure und des Terpinöls zu vermitteln, und kann durch andere Lösungsmittel (Holzgeist, Aceton, Essigäther u. a.) ersetzt werden. — Bei noch so langer Einwirkung von Salpetersäure und Alkohol auf Terpinöl wird das letztere doch niemals vollständig zu dem krystallinischen Hydrat umgewandelt; der sich nicht umwandelnde Theil verflüchtigt sich entweder (dies nur, wenn mit kleinen Mengen Terpinöl operirt und wenn Aceton oder Buttersäure an der Stelle des Alkohols als Lösungsmittel angewendet wurde) oder es bilden sich flüssige Verbindungen, die zuletzt verharzen. Der nach mehrwöchentlicher Einwirkung von den gebildeten Krystallen abgegossene und durch Wasser abgeschiedene flüssige Theil gab bei der Destillation zwischen 200 und 220° flüssige, die Polarisations-ebene (wenn aus französischem Terpinöl dargestellt) nach

(1) J. pharm. [3] XXIX, 28; Chem. Centr. 1856, 134. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 725; f. 1849, 447.

links drehende Producte, deren Zusammensetzung zwischen  $C_{20}H_{18}O_2$  und  $C_{20}H_{20}O_4$  schwankte und die bei Einwirkung von Chlorwasserstoff fast vollständig, unter Ausscheidung von Wasser, zu der krystallinischen Verbindung  $C_{20}H_{16}, 2 HCl$  wurden. Die flüssigen Verbindungen, welche sich zugleich mit dem krystallisirbaren Hydrat bilden, scheinen geradezu in letzteres übergehen zu können; aus der von dem krystallisirten Hydrat abgegossenen Flüssigkeit scheidet sich nach der Neutralisation der Säure mittelst Kalk allmählig eine neue Menge Krystalle ab. Werden Terpentinöl, Alkohol und Salpetersäure in den oben angegebenen Verhältnissen in einem Kolben, welchen die Mischung vollständig erfüllt, luftdicht eingeschlossen, so tritt meistens auch nach monatelangem Stehen keine Bildung des krystallisirten Hydrats ein; aus dieser Flüssigkeit schied sich dann aber (schon nach einer Stunde) krystallisiertes Hydrat aus, wenn sie in offene Schalen gegossen, oder wenn sie in eine Glocke über Quecksilber gebracht und die Säure neutralisirt, oder wenn sie über Quecksilber zu Sauerstoff gebracht wurde (eine Absorption dieses Gases fand nicht statt), und in Berührung mit einmal gebildeten Krystallen schied jene Flüssigkeit fortwährend mehr von dieser Verbindung aus, wenn sie nun auch wieder luftdicht abgeschlossen wurde. Berthelot ist der Ansicht, die Contactwirkung der Salpetersäure lasse das Terpentinöl zuerst unter Aufnahme der Elemente des Wassers zu einer flüssigen Verbindung werden, die mit dem Terpentinöl noch die Einwirkung auf das polarisirte Licht gemeinsam hat; in einer zweiten Phase gehe, auch ohne Mitwirkung der Salpetersäure, eine tiefer eingreifende Umsetzung und Umwandlung der flüssigen Verbindung in das feste, auf das polarisirte Licht nicht mehr einwirkende Hydrat vor sich. Manchmal, unter nicht näher erkannten Umständen, tritt die Umwandlung der flüssigen in die feste Verbindung nicht ein; einmal bildete eine Mischung von Terpentinöl, Salpetersäure und Alkohol, nachdem sie 3 Monate lang in einem luftdicht verschlos-

Terpentinöl  
und  
isomere Oele.

Terpentinöl  
und  
isomere Oele.

senen Gefäß eingeschlossen und dann der Luft dargeboten war, keine Krystalle; die aus der Mischung mittelst Wasser abgeschiedene öltartige Substanz ergab nach der Destillation die Zusammensetzung  $C_{30}H_{18}O_2$ , sie drehte in einer 100 Millimeter dicken Schichte die Polarisationssebene für die Uebergangsfarbe um  $42^{\circ},4$ . — Es existiren hiernach drei Verbindungen des Terpentinöls mit den Elementen des Wassers (Berthelot bezeichnet sie alle geradezu als Hydrate):  $C_{30}H_{30}O_4$ , die krystallisirbare Verbindung (Terpin, welches noch 2 Aeq. Krystallisationswasser aufnehmen kann), und die damit isomere flüssige (nicht rein erhaltene);  $C_{30}H_{18}O_2$ , die so eben beschriebene flüssige Verbindung;  $C_{30}H_{17}O$ , die aus dem Terpin durch Einwirkung von Säuren entstehende Flüssigkeit (1). Diese verschiedenen Verbindungen geben sämmtlich bei Behandlung mit Chlorwasserstoffgas die krystallinische Verbindung  $C_{30}H_{16}$ , 2 HCl, welche aus dem unveränderten Terpentinöl nur schwierig (2), aus dem Citronöl leicht erhalten wird; aus welcher Substanz dargestellt, zeigt diese krystallinische Verbindung stets dieselben Eigenschaften und giebt sie bei der Zersetzung mittelst Kali oder Wasser Terpinol  $C_{30}H_{17}O$ , welches bei Behandlung mit Chlorwasserstoffgas wieder die Verbindung  $C_{30}H_{16}$ , 2 HCl und bei längerer Einwirkung von Salpetersäure und Alkohol die krystallinische Verbindung  $C_{30}H_{22}O_6$  bilden kann.

L. Svanberg und F. L. Ekman (3) fanden bei der Untersuchung der Einwirkung von Salpetersäure auf Terpentinöl andere Resultate, als Cailliot (4) erhalten hatte. Als rectificirtes französisches Terpentinöl mit dem 4- bis 5fachen Gewicht Salpetersäure, die mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt war, so lange erhitzt wurde, als noch rothe Dämpfe entwichen, blieb im Rückstande ein

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 726. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 621. — (3) Aus Oefvers. af Akad. Förhandl. 1854, Nr. 9 in J. pr. Chem. LXVI, 219; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 143. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 727.

rothgelbes sprödes Harz und eine saure gelbe Flüssigkeit. Terpentinöl  
und  
isomere Oele.  
In dem harzartigen Rückstand fanden sie weder die Terephtalsäure noch die Terebenzinsäure, wohl aber verschiedene nicht genauer untersuchte Harze. Die saure gelbe Flüssigkeit dampften sie zu Syrupdicke ein, wobei sich reichlich Gas entwickelte, und verdünnten sie dann mit viel Wasser; es schied sich hierbei ein weißgelber flockiger pechähnlicher Niederschlag aus, aus welchem sie Terephtalsäure und Terebenzinsäure vergeblich darzustellen versuchten, während sie eine andere Säure darin gefunden zu haben glauben; namentlich die Existenz der Terephtalsäure ziehen sie nach ihren Versuchen in Zweifel. Aus der von diesem pechähnlichen Niederschlag getrennten wässrigen Flüssigkeit erhielten sie die krystallisirbare Terpentinsäure oder Terebinsäure, und sie fanden für diese die Zusammensetzung  $C_{14}H_{10}O_8$  bestätigt. Letztere Säure bildet nach ihren Versuchen neutrale und saure Salze, z. B. ein saures nicht krystallisirbares Barytsalz (dargestellt durch Zusatz von kohlen. Baryt zur Säure, so lange Kohlensäure ausgetrieben wurde) und ein neutrales gleichfalls nicht krystallisirendes Barytsalz (dargestellt durch Zusatz von Barytwasser zu dem sauren Salz und Ausfällen des überschüssigen Baryts mittelst Kohlensäure), ein krystallinisches saures Silbersalz  $C_{14}H_8AgO_8$  (bereitet durch Fällen des sauren Barytsalzes mittelst salpeters. Silberoxyds) und ein unkrySTALLINISCHES neutrales Silbersalz  $C_{14}H_8Ag_2O_8 + 2HO$  (nach dem Trocknen bei  $100^\circ$ ; bereitet durch Fällen von salpeters. Silberoxyd mittelst des neutralen Barytsalzes). Auch aus der Mutterlauge von der Terebinsäure erhielten sie die Terebenzinsäure nicht, wohl aber fanden sie unter den Oxydationsproducten des Terpentinöls durch Salpetersäure die Oxalsäure; die Existenz der Terechrysinsäure lassen sie zweifelhaft.

Gerade in Beziehung auf die *Terephtalsäure* theilte indessen A. W. Hofmann (1) mit, dafs er bei genauer Be-

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 209.

Terpentinöl  
und  
isomere Oele.

folgung des von Cailliot angegebenen Verfahrens eine kleine Menge dieser unlöslichen Säure erhielt; das Baryt- und das Silbersalz derselben waren den entsprechenden Verbindungen der Insolinsäure (vgl. S. 482) sehr ähnlich und ihr Gehalt an Basis entsprach den Formeln  $C_{16}H_4Ba_2O_8$  und  $C_{16}H_4Ag_2O_8$ . Hiernach existirt diese Säure allerdings mit der von Cailliot angegebenen Zusammensetzung.

Chautard (1) fand für die von Rabourdin (2) entdeckte, bei der trockenen Destillation der Terebinsäure sich bildende *Pyroterebinsäure* die Zusammensetzung  $C_{13}H_{10}O_4$ , für die ihres Silbersalzes die Formel  $C_{13}H_6AgO_4$  bestätigt. Er erhielt die reine Säure als eine farblose, bei  $210^\circ$  siedende öltartige Flüssigkeit von größerem spec. Gewicht als Wasser und einem ähnlichen Geruch wie Buttersäure. Bei allmähligem Zusatz dieser Säure zu schmelzendem Kalihydrat zersetzt sie sich unter Wasserstoffentwicklung, entsprechend wie die ihr homologen Säuren (3), zu Essigsäure und Buttersäure.

Kreosot.

Gorup-Besanez (4) machte Mittheilungen über die Zusammensetzung des Kreosots. Er selbst hatte früher (5) für diese Substanz, wenn nach Reichenbach's Vorschrift aus Buchenholztheer bereitet, die Formel  $C_{26}H_{16}O_4$  als die wahrscheinlichste betrachtet. Völckel (6) hatte die Ansicht ausgesprochen, solchem Kreosot seien noch andere, das Gelbwerden desselben beim Aufbewahren bewirkende Oele beigemischt, die durch längeres Kochen der Lösung des Kreosots in Aetzkali, bis das milchig übergehende, auch Kreosot enthaltende Wasser auf Zusatz von verdünnter Kalilauge wieder klar wird, beseitigt werden können; für das so gereinigte Kreosot hatte er die Formel  $C_{24}H_{14}O_4$  aufgestellt. Das von Gorup-Besanez analysirte Kreosot,

(1) J. pharm. [3] XXVIII, 192; Pharm. Centr. 1855, 868. — (2) J. pharm. [3] VI, 185; Berzelius' Jahresber. XXV, 605. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1853, 432 f. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 39; im Auss. J. pr. Chem. LXVII, 137; Pharm. Centr. 1855, 897. — (5) Jahresber. f. 1853, 542 ff. — (6) Dasselbst, 540 ff.

welches nicht in dieser Weise behandelt worden war, erklärte Völckel (1) für nicht rein. Gorup-Besanez erhielt durch Auflösen von Kreosot in concentrirter Kalilauge und längeres (während 7 Tagen je 5 Stunden lang fortgesetztes) Kochen (2), bis die übergehende milchige Flüssigkeit auf Zusatz von verdünnter Kalilösung klar wurde und auch nach längerem Stehen klar blieb, als Rückstand eine dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit, welche mit verdünnter Schwefelsäure nicht ganz vollständig neutralisirt und destillirt wurde; das in der Vorlage unter milchigem Wasser sich ablagernde hellbraune Oel wurde rectificirt; das bei 200 bis 210° Uebergangene erreichte bei wiederholter Rectification bald den Siedepunct 202°, und bei 202 bis 210° ging nun farbloses Kreosot über, welches nochmals mittelst geschmolzenen Chlorcalciums getrocknet und dann rectificirt wurde. Das hierbei zwischen 202 und 210° Uebergangene (etwa  $\frac{1}{4}$  des ursprünglich angewendeten Kreosots betragend) war eine farblose, bei längerem Stehen an der Luft einen Stich in's Gelbliche annehmende, unangenehm aber reiner als das käufliche Kreosot riechende Flüssigkeit von 1,057 spec. Gew. bei 13°; es zeigte die früher von Gorup-Besanez am Kreosot beobachteten Eigenschaften, löste sich aber vollständig und leicht in verdünnter Kalilauge und in gewöhnlicher Essigsäure; seine Lösung in concentrirter Kalilauge färbte sich allmählig dunkler; seine Zusammensetzung war nicht die von Völckel gefundene, sondern entsprach der Formel  $C_{24}H_{18}O_4$  (3). Als

Kreosot.

(1) Jahresber. f. 1853, 547. — (2) Die am 3. bis 5. Tag übergehende milchige Flüssigkeit färbte sich manchmal an der Luft purpurviolett oder röthlich. — (3) Eine alkoholische, mit Ammoniak versetzte und dann mit Wasser verdünnte Lösung dieses Präparats gab mit einer verdünnten und mit etwas Ammoniak versetzten Lösung von einfachessigs. Bleioxyd einen Niederschlag, dessen Bleioxydgehalt (nach dem Trocknen bei 100°) der Formel  $C_{24}H_{18}O_4$ ,  $PbO + 2 PbO$  entsprach. Gorup-Besanez fand indessen, daß bei fractionirter Fällung die ersten Portionen des Niederschlags weniger Bleioxyd enthalten, als die späteren, und solche Bleioxydverbindungen überhaupt wechselnd zusammengesetzt und sich leicht verändernd sind.

**Kreosot.** diese Flüssigkeit nochmals in Kali gelöst, die Lösung während 4 Tagen je 5 Stunden lang gekocht (1) und aus dem Rückstand das Kreosot wie vorher ausgeschieden wurde, zeigte sich eine Abnahme des Kohlenstoffgehalts in dem letzteren, und bei nochmaliger Wiederholung der Behandlung mit Kali wurde zuletzt eine geringe Menge Flüssigkeit erhalten, deren Zusammensetzung der Formel  $C_{24}H_{14.5}O_{4.5}$  entsprach. Gorup-Besanez ist hiernach der Ansicht, das Kreosot, dessen Formel überhaupt noch nicht mit Sicherheit festgestellt sei, erleide bei dem Kochen mit Kali eine Zersetzung (bei der nachherigen Neutralisation des Kali's mit Schwefelsäure beobachtete er stets Kohlensäureentwicklung). Die von ihm gefundenen Zusammensetzungen des mit Kali behandelten Kreosots  $C_{24}H_{15}O_4$  und  $C_{24}H_{14.5}O_{4.5}$  stellt er mit der von Völckel gefundenen Formel  $C_{24}H_{14}O_5$  zusammen, und glaubt, daß bei längerem Kochen mit Kali hier allmähliges Eintreten von Sauerstoff an die Stelle von Wasserstoff stattgefunden haben könne; auch das dem Kreosot ähnliche Guajacol, dessen Zusammensetzung nach Völckel's Analysen (2) durch  $C_{24}H_{12.5}O_{6.5}$  ausdrückbar ist, glaubt er hieran anschließen zu können.

**Zimmtblätter-Oel.**

Stenhouse (3) hat das Zimmtblätter-Oel von Ceylon untersucht, welches durch Maceriren der Blätter der Zimmpflanze mit Seewasser und nachheriges Destilliren dargestellt werden soll. Reines (es kommt auch mit fettem Oel verfälschtes im Handel vor), mehrere Jahre aufbewahrtes Zimmtblätteröl gleicht dem Nelkenöl, hat bräunliche Farbe und 1,053 spec. Gew., riecht aromatisch und durchdringend, hat stark beißenden Geschmack, reagirt sauer und wird bei Behandlung mit Lösungen von Kali oder Ammoniak

(1) Die am 2. und 8. Tag übergehende Flüssigkeit zeigte wiederum die violette Färbung an der Luft. — (2) Völckel (Jahresber. f. 1854, 609) hatte seine analytischen Resultate durch die Formel  $C_{11}H_8O_4$  ausgedrückt. — (3) Pharm. J. Trans. XIV, 319; Ann. Ch. Pharm. XCV, 103; Pharm. Centr. 1855, 289.

zu einer butterartigen krystallinischen Masse; es besteht Zimmtblätter-Oel. wie das Nelkenöl aus einem Kohlenwasserstoff  $C_{20}H_{16}$  und Nelkensäure, enthält aber auch noch eine geringe Menge Benzoësäure, welche, wenn das rohe Oel der fractionirten Destillation unterworfen wird, aus den letzten Portionen des Destillats nach längerem Stehen sich in Krystallen ausscheidet. Das durch wiederholte Rectification farblos erhaltene Oel wurde mit überschüssigem Kali behandelt, der aufschwimmende Kohlenwasserstoff abgenommen, mit Kalihydrat, dann mit Chlorcalcium behandelt und zuletzt über Kalium rectificirt; so gereinigt war er eine farblose, das Licht stark brechende, größtentheils bei 160 bis 165° übergehende, ähnlich wie Cymol riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,862. Die alkalische Lösung wurde durch längeres Erhitzen von dem Kohlenwasserstoff vollständig befreit und dann mit Schwefelsäure neutralisirt; die hierbei sich abscheidende Nelkensäure ergab gereinigt die für diese Substanz schon früher festgestellten Eigenschaften, den Siedepunct 242°, das spec. Gew. 1,076 und eine der Formel  $C_{24}H_{18}O_2$  entsprechende Zusammensetzung.

Hirzel (1) hat, im Anschluß an seine früheren Ver- Wurmsamen-Oel. suche (2) über das Wurmsamenöl, die Einwirkung des Jods auf dasselbe untersucht. Nach ihm bilden sich hierbei Jodoform, Jodwasserstoff, Propionsäure, Essigsäure, Angelicasäure, Cinacrol (eine fast farblose, bei etwa 250° siedende, rauchartig riechende, dickflüssige Substanz von der Zusammensetzung  $C_{26}H_{18}O_4$ ), Cymol, Jodwasserstoff-Cinaeben HJ, 4  $C_{10}H_8$ , Cinaephen  $C_{20}H_{16}$ , Cinaephon  $C_{20}H_{12}$  und Cinaephan  $C_{20}H_8$ . Das Wurmsamenöl bestehe aus Cinaeben und Cinaebencampher (vgl. Jahresber. f. 1854, 591 f.), es enthalte Propionsäure und Angelicasäure in unbekannter Verbindung, und einen durch die verschiedensten Agentien in Cinacrol überführbaren Körper.

(1) Zeitschr. Pharm. 1855, 2. 38. 49. 65. 81. 98. 114. 130. 144. 161. 179. — (2) Jahresber. f. 1854, 591.



Senföl und  
davon sich  
Ableitendes.

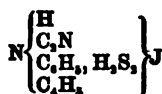
Ueber die künstliche Darstellung des Senföls vgl. S. 616 f.

Nach Berthelot und Luca (1) bleibt die Lösung des bei Einwirkung von Ammoniak auf Senföl sich bildenden *Thiosinamins*  $C_8H_8N_2S_2$  in siedendem Wasser nach dem Erkalten, selbst beim Stehen an der Luft in offenen Schalen, gewöhnlich übersättigt, und geseht dann bei heftigem Umrühren zu einer krystallinischen Masse. Wird das Thiosinamin unter etwas Wasser geschmolzen, so bleibt es noch nach dem Erkalten längere Zeit zähflüssig; bei dem Schütteln wird es sogleich fest. Die Bildung regelmässiger Thiosinamin-Krystalle kann durch diese Umstände erschwert werden. Uebrigens fanden Berthelot und Luca für das aus natürlichem und für das aus künstlichem Senföl dargestellte Thiosinamin dieselbe Krystallform, welche sie als monoklinometrische (bald in Richtung der Hauptaxe, bald in Richtung der Orthodiagonale prismatisch ausgebildete) Combinationen  $\infty P \cdot \infty P \cdot \infty OP \cdot + P \infty \cdot + 2P \infty$  beschreiben, mit dem Verhältniss der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe  $= 1 : 0,886 : 0,939$ , dem Winkel zwischen den geneigten Axen  $= 53^\circ 26'$  und den Neigungen  $\infty P : \infty P$  im klinodiagonalen Hauptschnitt  $= 95^\circ 35'$ ,  $\infty P : OP = 116^\circ 11'$ ,  $OP : + P \infty = 120^\circ 19'$  (vgl. Schabus' abweichende Bestimmung im Jahresber. f. 1854, 599 f.).

Weltzien (2) hat Mittheilungen gemacht über das Jod-Thiosinäthylammonium. — Der Auffassung des Thiosinamins als der Schwefelcyanverbindung eines Ammoniummoleculs, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Allyl  $C_3H_5$  ersetzt wäre, steht das chemische Verhalten des Thiosinamins entgegen, nach welchem es vielmehr als ein Ammoniakmolecul zu betrachten ist. Um einen Anhaltspunct für die Beurtheilung der Constitution des Thiosinamins zu gewinnen, untersuchte Weltzien die Einwirkung von Jodäthyl auf dasselbe. Wird eine alkoholische Lösung von

(1) In der S. 617 angef. Abhandl. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 103; im Auss. J. pr. Chem. LXV, 318; Pharm. Centr. 1855, 359.

Thiosinamin mit Jodäthyl erwärmt und dann abgedampft, so erhält man eine in Wasser, Weingeist und Aether lösliche, weißse federartige, an der Luft sich unter Jodausscheidung bald gelb färbende Krystallisation von der Zusammensetzung  $C_{11}H_{11}N_2S_2J$ , jodwasserstoffs. Thiosinäthylamin (1) oder Jod-Thiosinäthylammonium. Weltzien betrachtet das Thiosinamin als ein Ammoniakmolecül, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Cyan, ein anderes durch Allylschwefelwasserstoff vertreten sei; das durch Einwirkung von Bleioxyd oder Quecksilberoxyd auf Thiosinamin entstehende Sinamin  $C_8H_8N_2$  betrachtet er gleichfalls als ein Ammoniakmolecül; bei dem Hinzutreten von Jodäthyl zu dem Thiosinamin entstehe die Jodverbindung eines Ammoniummolecüls, des Thiosinäthylammoniums :



Jod-Thiosinäthylammonium

Das durch Einwirkung von Bleioxyd auf Senföl sich bildende Sinapolin,  $C_{14}H_{12}N_2O_2$ , welches Gerhardt (2) als Diallylharnstoff oder als cyans. Diallylammoniumoxyd betrachtet hatte, betrachtet Weltzien als ein Ammoniakmolecül, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch  $C_{14}H_{10}NO_2$  vertreten sei, und als zu dem (noch nicht dargestellten) isomeren cyans. Diallylammoniumoxyd in demselben Verhältniß stehend, in welchem der Harnstoff zum cyans. Ammoniumoxyd steht.

Martens (3) hat, mit besonderer Bezugnahme auf <sup>Farbstoffe.</sup> die im vorhergehenden Jahresberichte, S. 613 ff. besprochenen Untersuchungen von Fremy und Cloëz und von <sup>Verbreiteterer Farbstoffe der Pflanzen.</sup>

(1) Das Thiosinäthylamin war schon früher von Hinterberger (Jahresber. f. 1852, 629 f.) durch Einwirkung von Aethylamin auf Senföl erhalten worden. — (2) Traité de chim. org. II, 405. — (3) Instit. 1855, 168.

Verbreitetere  
Farbstoffe  
der Pflanzen.

Filhol, Mittheilungen über die in den Pflanzen verbreitetsten Farbstoffe gemacht. Die Schlussfolgerungen, zu welchen er gelangt, sind folgende. Alle Pflanzen bilden in den Zellen, welche in dem unter der Epidermis liegenden Parenchym befindlich sind, einen blafs gelben Saft, welcher durch Sauerstoffaufnahme, namentlich unter dem Einflufs von Alkalien und des Lichts, sich immer dunkler färbt. Der in diesem Saft enthaltene färbende Extractivstoff könne, indem er sich während der Vegetation verändere und durch Vereinigung mit fetten Substanzen unlöslich werde, die verschiedenen gelben Farben der Blätter und Blumen hervorbringen, welche Farben dann in den Pflanzen bei längerer Einwirkung von Licht und Sauerstoff in Roth übergehen können. Derselbe färbende Extractivstoff, welchen Martens *Xanthein* nannte, finde sich in den Pflanzen gewöhnlich neben anderen Farbstoffen, namentlich zusammen mit dem blauen Farbstoff, welchen Marquart (1) als *Anthocyan*, Fremy und Cloëz (2) als *Cyanin* bezeichneten (Martens ist der Ansicht, dafs diese Benennungen sich auf eine und dieselbe Substanz beziehen), und letzterer gehe durch die Einwirkung der Alkalien, welche das *Xanthein* gelb färbt, in Grün über. Die blauen Farbstoffe seien in den Blumen gewöhnlich von gelben begleitet; letztere hingegen finden sich, da die blauen Farbstoffe leichter veränderlich sind oder sich manchmal gar nicht bilden, häufiger allein in den Pflanzen und herrschen im Allgemeinen darin vor.

Farbstoff aus  
den Artis-  
chocken.

Verdeil (3) theilte mit, dafs er aus den Artischocken und mehreren anderen Pflanzen aus der Familie der Synanthereen einen von dem Chlorophyll verschiedenen grünen Farbstoff dargestellt habe, welcher sich dem von Persoz (4) untersuchten grünen Farbstoff aus China ähnlich verhalte.

(1) Berzelius' Jahresber. XVI, 259. — (2) Jahresber. f. 1854, 613. — (3) Compt. rend. XLI, 588; Instit. 1855, 365; J. pr. Chem. LXVII, 254. — (4) Jahresber. f. 1852, 826.

Derselbe bilde sich durch gleichzeitige Einwirkung von Luft, Ammoniak und Wasser auf die zerkleinerten Pflanzen oder namentlich auf die Blüthen. Aus den letzteren lasse sich leicht ein weißes Satzmehl abscheiden, welches fast allen Farbstoff enthalte, der dann bei Einwirkung von wässerigem Ammoniak und Luft grün werde; dieselbe grüne Färbung nehmen unter denselben Umständen auch heiß bereitete wässerige Auszüge der Artischockenköpfe an. Nach vollständig eingetretener Färbung könne die alkalische Flüssigkeit mittelst Essigsäure gefällt werden. Der schön grüne voluminöse Niederschlag sei löslich in wässerigem Ammoniak und kohlen. Natron; mit heißem Wasser gewaschen, geprefst und getrocknet gleiche er dem Indigo, sei aber grün und gebe schön grüne Lösungen.

Farbstoff aus  
den Arti-  
schocken.

E. Schunck (1) hat Untersuchungen über die Bildung des Indigoblau's ausgeführt. Bezüglich dieses Körpers waren bisher drei verschiedene Ansichten aufgestellt worden: 1) Indigoblau existire fertig gebildet in den Pflanzen, aus welchen es gewonnen wird; 2) es sei in diesen Pflanzen in der Form von s. g. reducirtem Indigo enthalten; 3) es bilde sich erst während der bei seiner Gewinnung stattfindenden Operationen durch eine Art Gährung. Schunck wurde zu der Prüfung dieser Ansichten und zu neuen Untersuchungen durch die Betrachtung veranlaßt, daß die hauptsächlichsten jetzt bekannten vegetabilischen Farbstoffe nicht directe Producte der Lebensthätigkeit der Pflanzen seien, sondern Zersetzungsproducte meist farbloser Pflanzenbestandtheile. Die, innerhalb oder außerhalb der Pflanze vor sich gehende Zersetzung könne entweder eine Art Verwesungsproceß, Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Wasserstoff, sein, welcher bei Anwesenheit einer Base eingeleitet werde, oder eine Spaltung des ur-

Indigo.

(1) Aus Memoirs of the Lit. and Phil. Soc. of Manchester XII in Phil. Mag. [4] X, 78; im Auss. Pharm. J. Trans. XV, 166; J. pr. Chem. LXVI, 321; Chem. Centr. 1856, 50; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 358; Inst. 1856, 19.

Indigo.

sprünglichen Pflanzenbestandtheils in zwei oder mehr einfachere Substanzen, unter welchen eine oder mehrere sich als Farbstoffe verhalten; letztere Spaltung könne im Allgemeinen ebensowohl durch starke Säuren als durch Fermente eingeleitet werden. Durch Verwesung (Oxydation) werden nur leicht veränderliche Farbstoffe (so der des Blauholzes oder der Orseille), durch Spaltung hingegen sehr beständige Farbstoffe (so z. B. Alizarin) gebildet. Schunck vermuthete hiernach, wenn der blaue Farbstoff des Indigos aus einer farblosen Substanz entstehe, möge dieß wohl auch auf einer Spaltung, und nicht auf Oxydation, beruhen; hiernach wäre die Mitwirkung von Sauerstoff und einer Base bei der Bildung des Indigoblau nicht wesentlich, was den jetzt gehegten Ansichten widerspricht. Er untersuchte zur Prüfung seiner Vermuthung Waidpflanzen (*Isatis tinctoria*). Während der Entwicklung derselben war niemals an den Blättern oder Stengeln der Pflanzen eine Spur eines blauen Farbstoffs wahrzunehmen; nur der reife Samen zeigte manchmal eine dunkel-purpurne Färbung an der Oberfläche. Schunck fand durch vorläufige Versuche, daß in den Waidpflanzen eine in heißem und kaltem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Substanz enthalten ist, welche bei der Einwirkung starker Mineralsäuren Indigoblau giebt, daß die Bildung dieses Farbstoffs ohne Mitwirkung von Sauerstoff und Basen vor sich gehen kann, und daß die letzteren sogar, wenn vor der Einwirkung der Säuren angewendet, die Bildung des blauen Farbstoffs verhindern. Die Darstellung jener Substanz wird dadurch erschwert, daß dieselbe leicht zersetzbar ist und schon bei längerer Einwirkung von Wasser, namentlich bei erhöhter Temperatur, sowie bei der von Basen gänzlich umgewandelt wird; wenn jene Substanz aus der Pflanze mittelst Alkohol oder Aether ausgezogen wird, so tritt weniger leicht Zersetzung ein.

Zur Darstellung dieser, als *Indican* bezeichneten Substanz erwies sich unter mehreren von Schunck beschrie-

benen Methoden folgendes Verfahren als das zweckmässigste. Die reifen Blätter wurden nach dem Trocknen und Pulvern in einem Verdrängungsapparat mit kaltem Alkohol ausgezogen, der so erhaltene grüne Auszug mit einer alkoholischen Lösung von essigs. Bleioxyd und etwas Ammoniak versetzt, der entstehende voluminöse blausgrüne Niederschlag mit kaltem Alkohol ausgewaschen, dann in Wasser suspendirt und ein Strom von Kohlensäure in die Flüssigkeit eingeleitet; die suspendirte Substanz wurde hierbei blasser gefärbt, zuletzt fast weiß, und weniger voluminös, während die Flüssigkeit sich gelb färbte; die Flüssigkeit wurde filtrirt, durch Schwefelwasserstoff von einem Bleigehalt befreit, und das vom Schwefelblei getrennte Filtrat über Schwefelsäure verdunsten gelassen (Anwendung von Wärme ist wegen der Leichtzersetzbarkeit des Indicans in wässriger Lösung zu vermeiden); das Indican blieb jetzt als ein gelber durchsichtiger zäher Rückstand, welcher in dünnen Schichten im leeren Raume über Schwefelsäure vollständiger austrocknete. — Das so erhaltene Indican schmeckt schwach bitter und ekelerregend; es reagirt, ob an sich oder in Folge einer Verunreinigung, sauer; bei dem Erhitzen bläht es sich auf und giebt es ein öliges Sublimat, in welchem sich nach einiger Zeit eine weißse krystallinische Substanz ausscheidet. Mit Aetzkali gekocht entwickelt es Ammoniak. Seine alkoholische Lösung giebt mit essigs. Bleioxyd einen schwefelgelben, auf Zusatz von Ammoniak an Menge zunehmenden Niederschlag; seine wässrige Lösung wird durch essigs. Bleioxyd erst nach Zusatz von Ammoniak gefällt.

Indican wird in wässriger Lösung auf Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure zunächst nicht merklich verändert, aber bei dem Erhitzen bis in die Nähe des Siedepuncts wird die Flüssigkeit plötzlich himmelblau, bei dem Sieden wird sie trübe, und bei längerem Sieden wird sie purpurfarbig und scheidet sie purpurfarbige Flocken aus; die von dieser Ausscheidung abfiltrirte Flüssigkeit ist gelb

Indigo.

und enthält eine eigenthümliche als Zucker betrachtete Substanz (1). Die purpurfarbigen Flocken lösen sich, nach dem Auswaschen mit Wasser mit heissem Alkohol behandelt, theilweise zu einer purpurfarbigen Flüssigkeit; der Rückstand löst sich in neuen Mengen siedenden Alkohols mit immer reinerer blauer Färbung, und das zuletzt noch Ungelöste ist reines Indigblau. Die später erhaltenen, blauen alkoholischen Auszüge scheiden bei dem Erkalten blaue Flocken aus; der zuerst erhaltene, purpurfarbige alkoholische Auszug hinterlässt bei dem Abdampfen einen röthlich-braunen, in caustischen Alkalien unlöslichen, bei dem Erhitzen rothe Dämpfe und eine geringe Menge eines weissen krystallinischen Sublimats gebenden Rückstand, welcher mit Berzelius' Indigroth grosse Aehnlichkeit hat und von Schunck als *Indirubin* bezeichnet wird. Letztere Substanz bildet sich stets bei der Zersetzung des Indicans durch Säuren, aber erst nach der Entstehung des Indig-

(1) Diese von Schunck als eine Zuckerart betrachtete Substanz erhielt derselbe (wenn Schwefelsäure zur Zersetzung des Indicans angewendet wurde) durch Fällen der von den Flocken abfiltrirten Flüssigkeit mit essig. Bleioxyd, Zusatz von Ammoniak zu dem Filtrat, Auswaschen des gelben voluminösen Niederschlags (einer Verbindung von Bleioxyd mit dem s. g. Zucker) mit Wasser und Zersetzen desselben in Wasser mittelst Schwefelwasserstoff, nochmaliges Fällen des Filtrats mit essig. Bleioxyd und Ammoniak und Zersetzen des nun weissen Niederschlags in Wasser mittelst Schwefelwasserstoff, und Verdunsten des Filtrats über Schwefelsäure. Als Rückstand blieb dann ein schwach süßlich schmeckender, farbloser oder schwach gelblicher Syrup, welcher bei dem Erhitzen aufschwoll und unter Ausstoßung des Geruchs nach gebranntem Zucker verkohlte, mit schwefel. Kupferoxyd und Aetznatron eine blaue Lösung gab, die bei dem Erhitzen gelb wurde und dann Kupferoxydul abschied, und dessen wässerige Lösung bei dem Kochen mit salpeters. Silberoxyd etwas Silber (bei Zusatz von Ammoniak als spiegelnden Ueberzug des Gefäßes) und mit Goldchlorid etwas Gold reducirte. Die wässerige Lösung wurde nur bei Zusatz von etwas Ammoniak durch einfach- oder basisch-essig. Bleioxyd gefällt; dieser Niederschlag (im leeren Raum getrocknet) ergab die Zusammensetzung  $C_{11}H_8O_{11}$ , 4 PbO, wonach Schunck den s. g. Zucker im freien Zustand als  $C_{11}H_8O_{12}$  betrachtet.

blaus und namentlich nach längerem Kochen der sauren Flüssigkeit, in welcher Indigblau aus Indican entstanden war. Indigo.

Wird eine zur Syrupdicke gebrachte wässerige Lösung von Indican einige Zeit im Wasserbad erhitzt; oder eine wässerige Lösung dieser Substanz gekocht oder nur mäfsig erhitzt, so geht eine Umwandlung vor sich. Der nun bei dem Verdunsten der Flüssigkeit bleibende gelbe syrupartige Rückstand ist unlöslich in Aether und schwer löslich in Alkohol; die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Aether milchig und ölige, am Boden des Gefäßses sich zu einem gelben oder braunen Syrup sammelnde Tropfen scheiden sich aus. Bei längerem Kochen einer wässerigen Lösung von Indican wird die nun in der Flüssigkeit enthaltene Substanz immer schwerer löslich in Alkohol, dunkler, und die wässerige Flüssigkeit wird nun durch essigs. Bleioxyd reichlich gefällt. Sobald diese Umwandlung des Indicans durch Erhitzen seiner wässerigen Lösung beginnt, bildet sich nicht mehr bei dem Erwärmen mit Säuren Indigblau; in dem ersten Stadium der Umwandlung scheiden sich bei dem Kochen der Flüssigkeit mit Schwefelsäure Flocken von Indirubin aus, in den späteren Stadien färbt sich die Flüssigkeit bei dem Kochen mit Schwefelsäure oder Salzsäure dunkler und nach längerem Kochen scheiden sich langsam schwarzbraune Flocken aus. Die von diesen Flocken abfiltrirte Flüssigkeit enthält s. g. Zucker, wie bei der Zersetzung des unveränderten Indicans. Die schwarzbraunen Flocken sind meistens nur theilweise in siedendem Alkohol löslich; der lösliche Theil, *Indirectin*, bleibt nach dem Verdunsten der Lösung als eine dunkelbraune harzige Masse, die in siedendem Wasser unvollkommen schmilzt, durch kochende Salpetersäure vollständig gelöst und zersetzt wird, sich in Ammoniak zu einer braunen, mit Chlorbaryum und Chlorkalcium braune Niederschläge gebenden Flüssigkeit löst, und aus ihrer alkoholischen Lösung durch einfach-essigs. Bleioxyd vollständig gefällt wird; der in sie-



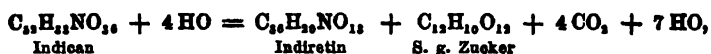
**Indigo.** dendem Alkohol unlösliche, als *Indihumin* bezeichnete Theil verhält sich der von Berzelius als Indigbraun bezeichneten Substanz sehr ähnlich, löst sich in ätzenden Alkalien mit dunkelbrauner Farbe und scheidet sich auf Zusatz von Säuren in schwarzen Flocken aus. — Die Umwandlung des Indicans durch Wasser bei erhöhter Temperatur betrachtet Schunck als nur auf der Aufnahme der Elemente des Wassers beruhend; sie geht im luftverdünnten Raume ebensowohl als in der Luft vor sich. Dieselbe Umwandlung wird augenblicklich bewirkt durch Zusatz von Alkalien zu der wässrigen Lösung des Indicans (die alkoholische Lösung kann mit Ammoniak alkalisch gemacht werden, ohne dafs diese Umwandlung eintritt).

Die Zusammensetzung des Indicans leitete Schunck aus der seiner Bleiverbindungen ab, welche durch Verdunsten der wässrigen Lösung von Indican, Lösen des Rückstands in Alkohol und Fällen mit essigs. Bleioxyd und Ammoniak, so dafs noch etwas Indican in Lösung blieb, dargestellt waren. Er fand indefs, dafs in diesen (auch wechselnde Mengen Bleioxyd enthaltenden) Verbindungen unvermeidlich etwas Indican bereits durch Aufnahme der Elemente des Wassers verändert enthalten ist. Verschiedene Analysen solcher (im leeren Raume getrockneter) Niederschläge ergaben für die darin mit Bleioxyd verbundene Substanz Zusammensetzungen, welche Schunck durch  $C_{53}H_{33}NO_{38}$ ,  $C_{53}H_{37}NO_{40}$  und  $C_{53}H_{45}NO_{46}$  ausdrückt; er nimmt für das reine Indican die Formel  $C_{53}H_{33}NO_{36}$  an, und erklärt das Zerfallen desselben zu Indigblau und s. g. Zucker bei Einwirkung von Säuren durch die Gleichung:



Schunck ist nach einigen Versuchen der Ansicht, es könnten auch Spaltungen des Indicans vorkommen, bei welchen nicht alle 3 Aeq. des s. g. Zuckers austreten. — Von dem s. g. *Indirubin* erhielt er nicht eine zur Analyse genügende Menge; die Zusammensetzung des *Indihumins*

drückt er, doch als zweifelhaft, durch die Formel  $C_{12}H_8NO_4$  Indigo. aus, die des *Indiretins* durch  $C_{20}H_{20}NO_{12}$ , und die Entstehung der letzteren Substanz aus dem Indican erklärt er durch die Gleichung :



obgleich die Bildung von Kohlensäure sich nicht nachweisen liefs.

Schunck schliesst aus seiner Untersuchung, in der Waidpflanze sei weder Indigblau noch s. g. reducirter Indigo fertig gebildet enthalten; die Bildung des blauen Farbstoffs in dem wässerigen Auszug der Pflanze beruhe auch nicht auf der Einwirkung von Sauerstoff oder Alkalien; das Indigblau existire auch nicht im Saft der Pflanze als ein fertig gebildeter Bestandtheil einer Verbindung, sondern nur als ein möglicher Weise sich Bildendes (*merely potentially*).

Schunck (1) hat ferner weitere, bis jetzt nur auszugsweise bekannt gewordene Untersuchungen angestellt über Farbstoffe aus der Krappwurzel. die Zersetzungsproducte des *Rubians*, welche Substanz er als den Ausgangspunct für die Bildung der Krapp-Farbstoffe betrachtet (2). Er hatte früher (3) gefunden, dass bei Einwirkung von Alkalien auf Rubian sich im Wesentlichen dieselben Zersetzungsproducte bilden, wie bei der von Säuren, nur dass im ersteren Fall ein als Rubiadin bezeichnetes Zersetzungsproduct an der Stelle des im letzteren Falle entstehenden Rubianins sich bildet. In seiner neuen Mittheilung betrachtet Schunck noch das Rubiadin als das wesentlichste, bei Einwirkung von Alkalien auf Rubian entstehende Endproduct; doch bilden sich auch intermediäre Zersetzungsproducte, theilweise unter Mitwirkung von Sauerstoff. Wird eine wässrige Lösung von Rubian unter

(1) Chem. Gaz. 1855, 357; J. pr. Chem. LXVII, 154; Pharm. Centr. 1855, 785. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 583 ff. — (3) Jahresber. f. 1853, 526 ff.

Farbstoffe  
aus der  
Krappwurzel.

Zusatz von Alkalien oder alkalischen Erden (selbst von zweifach-kohlens. Baryt oder Kalk, und auch Bleioxyd leite unter solchen Umständen die Zersetzung ein) der Luft dargeboten, so wird Sauerstoff absorbirt und drei als *Rubiansäure*, *Rubidehydran* und *Rubihydran* bezeichnete Substanzen entstehen; die Art, wie Schunck diese Substanzen getrennt und im reinen Zustand dargestellt habe, ist noch nicht ausführlicher mitgetheilt worden. Ausser den eben genannten Substanzen bilde sich auch etwas Essigsäure, vielleicht nur als unwesentliches Zersetzungsproduct, und manchmal Rubiadin und Zucker in geringer Menge; letztere beiden Körper betrachtet Schunck als secundäre, aus der Zersetzung des Rubidehydrans oder Rubihydrans hervorgehende Producte.

Die *Rubiansäure* ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, krystallisirt in citrongelben seideartigen Nadeln, schmeckt schwach bitter. Sie bildet mit Kali und Ammoniak Verbindungen, die in dünnen braunrothen Nadeln krystallisiren; die Natronverbindung scheidet sich aus der wässerigen Lösung als eine in Wasser nur wenig lösliche, aus kleinen rothen Körnchen bestehende Masse aus; alle diese Verbindungen sind nur wenig beständig. Das Baryt- und das Kalksalz werden durch doppelte Zersetzung als rothe Niederschläge erhalten. Die *Rubiansäure* wird aus ihrer wässerigen Lösung durch basisch-essigs. Bleioxyd in Form eines rothen Niederschlags vollständig ausgefällt. Schunck betrachtet es als wahrscheinlich, dafs die *Rubiansäure* mit Rochleder's *Ruberythrinsäure* (1) identisch sei, ungeachtet er die Zusammensetzung der ersteren sehr verschieden von der von Rochleder für *Ruberythrinsäure* angegebenen fand; er giebt für die *Rubiansäure* die Formel  $C_{53}H_{28}O_{27}$ , für das Kalisalz  $KO, C_{53}H_{28}O_{26}$ , für das neutrale Barytsalz  $BaO, C_{53}H_{28}O_{26} + HO$ . Die *Rubiansäure* bildet sich aus dem *Rubian*  $C_{56}H_{34}O_{30}$  bei Einwirkung von

(1) Jahresber. f. 1851, 545. 548.

Alkalien nur bei Zutritt der Luft; ihre Bildung erklärt Schunck nach der Gleichung  $C_{56}H_{34}O_{30} + 10O = C_{52}H_{29}O_{27} + 4CO_2 + 5HO$ . Sie giebt bei Einwirkung starker Säuren, ätzender Alkalien oder von Erythrozym (1) Alizarin und Zucker, nach Schunck entsprechend der Gleichung  $C_{52}H_{29}O_{27} + 5HO = 2C_{11}H_8O_4 + 2C_{11}H_{11}O_{11}$  (100 Th. Rubiansäure gaben bei Zersetzung durch Säuren 42,5 und 45,2 Th. Alizarin, nach der Formel berechnen sich 43,4).

Farbstoffe  
aus der  
Krappwurzel.

*Rubidehydran* und *Rubihydran* sind dem Rubian zum Verwechseln ähnlich, geben aber bei Einwirkung von Alkalien unter Luftzutritt keine Rubiansäure. Dem Rubidehydran giebt Schunck die Formel  $C_{56}H_{32}O_{28}$ , dem Rubihydran  $C_{56}H_{30}O_{28}$ , wonach sich die Zusammensetzung beider Substanzen von der des Rubians nur um die Elemente des Wassers unterscheiden würde. Beide Substanzen geben bei der Zersetzung durch starke Säuren dieselben Producte (Alizarin, Rubiretin, Verantin, Rubiadin und Zucker), welche auch bei der Zersetzung des Rubians durch Alkalien entstehen, und Schunck vermuthet, daß das Rubian bei Einwirkung von Alkalien zuerst zu Rubidehydran und Rubihydran werde. — Für das *Rubiadin* (2), welches sich aus Rubihydran in großer Menge und sehr rein darstellen lasse, giebt Schunck nach neueren Analysen die Formel  $C_{32}H_{15}O_9$ .

Schunck untersuchte ferner die Einwirkung von Chlor auf Rubian. Bei dem Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von Rubian scheiden sich citrongelbe oder orangefarbene Flocken aus, und die Flüssigkeit wird farblos und enthält nun Zucker. Die Flocken bestehen nach Schunck aus einer als *Chlororubian* bezeichneten eigenthümlichen Substanz. Dieses ist löslich in siedendem Wasser, leichter löslich in Alkohol; es krystallisirt aus letzterer Lösung in kleinen orangefarbenen Nadeln; bei dem Erhitzen wird es

(1) Jahresber. f. 1853, 529; f. 1854, 620. — (2) Frühere Angaben vgl. im Jahresber. f. 1853, 528.

Farbstoffe  
aus der  
Krappwurzel.

zersetzt; es löst sich in ätzenden und kohlens. Alkalien zu blutrothen Flüssigkeiten; seine Baryt- und die Kalkverbindung sind roth und unlöslich; seine wässrige Lösung giebt mit basisch-essigs. Bleioxyd einen hellrothen Niederschlag. Schunck giebt dem Chlororubian die Formel  $C_{44}H_{27}ClO_{14}$ , und erläutert seine Bildung aus Rubian durch die Gleichung:  $C_{36}H_{24}O_{30} + 6 HO + 2 Cl = C_{44}H_{27}ClO_{14} + C_{12}H_{11}O_{12} + ClH$ . — Durch starke Säuren wird das Chlororubian zersetzt; es zerfällt zu Zucker und einer als *Chlororubiadin* bezeichneten Substanz  $C_{33}H_{11}ClO_9$ , nach Schunck's Ansicht entsprechend der Gleichung  $C_{44}H_{27}ClO_{14} = C_{33}H_{11}ClO_9 + C_{12}H_{11}O_{12} + 3 HO$ . Das Chlororubiadin ist löslich in Alkohol und krystallisirt bei dem Erkalten der heifs bereiteten Lösung in gelben glänzenden Nadeln; es ist unlöslich in siedendem Wasser; es bleibt bei dem Kochen mit verdünnter Salpetersäure unverändert, wird aber durch concentrirte Salpetersäure gelöst und bei dem Kochen zersetzt; es löst sich in ätzenden und in kohlens. Alkalien mit rother Farbe; es giebt mit Baryt eine in langen rothen Nadeln krystallisirende Verbindung. Es gelang nicht, Chlororubiadin, welches sich als ein Substitutionsproduct des Rubiadins betrachten läßt, aus diesem selbst darzustellen, oder das Chlororubiadin in Rubiadin umzuwandeln. Der bei der Spaltung des Chlororubians neben Chlororubiadin entstehende Zucker läßt sich krystallinisch, mit den Eigenschaften und der Zusammensetzung des Traubenzuckers, erhalten. Wird Chlororubian mit Aetznatron behandelt, so bilden sich Chlornatrium, Verantin, Rubiretin, ein dem Rubiadin ähnlicher Körper, Zucker und eine gelblich-braune, in Wasser, in Alkohol und selbst in Alkalien unlösliche Substanz, welche Schunck als  $C_{44}H_{14}O_{12}$  betrachtet und als *Oxyrubian* bezeichnet. — Bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor wird das Chlororubian zu einer weissen, als *Perchlororubian* benannten Substanz. Diese ist unlöslich in Wasser und ätzenden Alkalien, löslich in Alkohol und in Aether; sie krystallisirt aus der alkoholischen

Lösung in farblosen vierseitigen Tafeln, läßt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt verflüchtigen, wird durch concentrirte Salpetersäure selbst bei dem Kochen nicht zersetzt, sondern nur gelöst; Schunck legt ihr die Formel  $C_{44}H_6Cl_2O_{18}$  bei.

Th. Anderson (1) untersuchte den Farbstoff der *Rottlera tinctoria*, eines über ganz Ostindien verbreiteten Baumes, welcher ein in jener Gegend zum Färben von Seide angewendetes Farbmateriel liefert. Dieses besteht in den sternförmigen Haaren und Drüsen, welche die etwa bohnen-große Frucht der *Rottlera* bedecken; es bildet ein ziegelrothes sandartiges Pulver, welches aromatisch riecht und durch Wasser nur schwierig benetzt wird. Kochendes Wasser zieht aus dem Farbmateriel, unter bläsigelber Färbung, nur wenig aus. Kohlens. und mehr noch caustische Alkalien ziehen unter tief rother Färbung den Farbstoff aus; der mittelst Soda bereitete Auszug färbt Seide schön und dauerhaft feurig-orange, ohne daß weitere Zusätze oder Beizmittel erforderlich wären; Baumwolle läßt sich damit nicht schön färben. Das natürliche Farbmateriel enthielt 3,49 pC. Wasser, 78,19 harzartige Farbstoffe, 7,34 eiweißartige Körper, 7,14 Cellulose, 3,84 Asche, außerdem etwas flüchtiges Oel und eine flüchtige färbende Substanz (die aus dem mit siedendem Alkohol bereiteten Auszug abdestillirte Flüssigkeit hat gelbe Farbe und den Geruch des ursprünglichen Materials). Der concentrirte ätherische Auszug des Farbmateriels scheidet eine als *Rottlerin* bezeichnete Substanz,  $C_{22}H_{10}O_6$ , in gelben seidenglänzenden Krystallen ab, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter löslich in siedendem Alkohol sind, bei dem Erhitzen schmelzen und sich dann zersetzen; diese Substanz löst sich in Alkalien zu einer tief rothen Flüssigkeit; in alkoholischer Lösung wird sie durch

(1) Im Ausz. aus Edinb. New Phil. Journ., new series, I, 300 in Pharm. Centr. 1855, 372.

Farbstoff der  
Rottlera tinctoria.

essigs. Bleioxyd nicht gefällt; sie giebt mit Brom unter rascher Entfärbung ein nicht krystallisirbares Substitutionsproduct, mit Salpetersäure zuerst ein gelbes Harz und dann Oxalsäure, mit kalter concentrirter Schwefelsäure eine gelbe Lösung, die bei dem Erhitzen dunkel wird und schwefelige Säure entwickelt. Aus dem mit siedendem Alkohol bereiteten Auszug scheiden sich bei dem Erkalten unkrySTALLINISCHE, durch wiederholtes Lösen und Ausscheiden fast farblos zu erhaltende, in Aether und in kaltem Alkohol wenig lösliche, in Wasser unlösliche Flocken von der Zusammensetzung  $C_{40}H_{24}O_8$  aus, deren Lösung durch Blei- und Silbersalze nicht gefällt wird; die von diesen Flocken getrennte alkoholische Lösung hinterläßt ein in Aether und in Alkohol nach jedem Verhältniß lösliches, in Wasser unlösliches, bei  $100^\circ$  schmelzendes dunkelrothes Harz von der Zusammensetzung  $C_{60}H_{30}O_{14}$ , aus dessen Lösung essigs. Bleioxyd einen tief-orangerothern, wechselnd zusammengesetzten Niederschlag fällt.

Rohrzucker.

Béchamp (1) fand Maumené's Wahrnehmung (2) bestätigt, daß das Vermögen der Lösungen von Rohrzucker in Wasser, die Polarisationssebene des Lichtes nach rechts zu drehen, schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählig abnimmt; während 9 Monaten verminderte sich dieses Drehungsvermögen einer solchen Lösung bis auf  $\frac{1}{4}$  der ursprünglichen Gröfse. In Lösungen von Zucker in wässrigem Chlorzink oder Chlorcalcium (4 Th. Wasser auf 1 Th. Chlormetall) trat hingegen bei eben so langem Aufbewahren eine solche Verminderung nicht ein; das Drehungsvermögen dieser salzhaltigen Lösungen ist indess von Anfang an etwas geringer, als das einer frisch bereiteten reinen Lösung von gleichem Zuckergehalt. Wird Zucker

(1) Compt. rend. XL, 486; Instit. 1855, 90; J. pharm. [8] XXVII, 274. — (2) Jahresber. f. 1854, 618.

in einer ziemlich concentrirten Lösung von Chlorzink gelöst längere Zeit erwärmt, so ändert sich sein Drehungsvermögen viel weniger, als wenn er in reinem Wasser gelöst erwärmt wird.

Dubrunfaut (1) hatte vor mehreren Jahren gefunden, Trauben-  
zucker.  
Milchzucker. daß eine frisch bereitete Lösung von Traubenzucker die Polarisationssebene des Lichtes viel stärker dreht, als nach einiger Zeit und namentlich nach dem Erwärmen. Pasteur (2) fand dann, daß auch die Lösung der Verbindung von Traubenzucker und Chlornatrium frisch bereitete ein viel größeres Drehungsvermögen zeigt, als einige Stunden später, und daß diese Abnahme in dem Drehungsvermögen in der Wärme viel rascher als in der Kälte eintritt. E. O. Erdmann (3) bestätigte diese Thatsache. Das Drehungsvermögen der Lösung von 1 Th. der Chlornatriumverbindung des (aus Stärkmehl bereiteten) Traubenzuckers in 4 Th. Wasser verminderte sich während der ersten Stunden nach der Bereitung derselben fast auf die Hälfte und blieb dann erst constant. Eine ähnliche Verminderung des Drehungsvermögens fand Erdmann aber auch bei der frisch bereiteten Lösung des Milchzuckers. Die Drehungsvermögen des Traubenzuckers, des Milchzuckers und des Rohrzuckers (wenn die ersteren constant geworden sind?) in Lösungen, welche gleiche Gewichte der verschiedenen Zuckerarten in gleichem Volum enthalten, verhalten sich nach seinen Bestimmungen wie 0,744 : 0,775 : 1. Bei den Lösungen von Traubenzucker und Milchzucker ist das Drehungsvermögen, so lange es noch abnimmt und wenn es constant geworden ist, dem Gehalt an Zucker proportional. Zusatz von Säuren zu der Lösung beschleunigt die Verminderung des Drehungsvermögens und das Constantwerden desselben. Bei 0° ändert sich das Drehungsvermögen einer frisch bereiteten

(1) Compt. rend. XXIII, 42. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXI, 96; Jahresber. f. 1851, 176. — (3) Dissertatio de saccharo lactico et amy-laceo; Berolini 1855.



Trauben-  
zucker.  
Milchzucker.

Lösung nur langsam, aber durch Erhitzen wird die Verminderung desselben so beschleunigt, daß nach 2 Minuten langem Kochen bereits das constant bleibende Drehungsvermögen eingetreten ist. — Bezüglich der Ursache dieser Erscheinung discutirt Erdmann die zwei dafür sich darbietenden Erklärungsweisen. Daß das anfängliche hohe Drehungsvermögen darauf beruhe, daß der Traubenzucker sich zunächst als krystallwasserhaltige Verbindung,  $C_{12}H_{22}O_{11} + 2HO$  löse, die Verminderung des Drehungsvermögens aber auf einem Austritt des Krystallwassers und Uebergang desselben in Lösungswasser, glaubt er nicht annehmen zu dürfen. Die Verbindung von Traubenzucker mit Chlornatrium (1) und der Milchzucker zeigten, nachdem durch längeres Erhitzen in einem Strom von trockener Luft Krystallwasser aus ihnen ausgetrieben war, in frisch bereiteter Lösung zwar eine Verminderung des Drehungsvermögens, doch keine, die dem Verlust an Krystallwasser entsprochen hätte. Im Wasserbade geschmolzener Traubenzucker erstarrt zu einer glasigen Masse, die an der Luft mit Begierde Feuchtigkeit anzieht, weich und klebrig wird und später krystallinische Structur annimmt; eine Lösung von diesem durch Anziehen von Wasser weich und klebrig gewordenen Zucker hat ein viel geringeres Drehungsvermögen, als eine gleich concentrirte Lösung von wieder krystallinisch gewordenem Zucker. Erdmann glaubt vielmehr, daß in dem Traubenzucker wie in dem Milchzucker die ihn zusammensetzenden Atome, je nach der Menge der gebundenen Wärme, sich in zweierlei Art zusammenlagern können, zu krystallinischem oder zu amorphem Zucker, deren ersterem ein größeres Drehungsvermögen als dem letzteren zukomme. Der in Wasser gelöste krystallinische Traubenzucker erleide, langsam in der Kälte und schneller in der Wärme, dieselbe Umwandlung in die andere Zuckerart von geringerem Dre-

(1) Das spec. Gewicht der Krystalle dieser Verbindung fand T. S. Hunt (Sill. Am. J. [2] XIX, 416) = 1,56 bis 1,58.

hungsvermögen, wie bei dem Schmelzen. Den Milchzucker fand Erdmann für sich selbst bei 200° nicht schmelzbar, aber unter der Einwirkung des Wassers könne er, wie die Verminderung des Drehungsvermögens nachweise, gleichfalls in eine andere Modification übergehen.

Trauben-  
zucker.  
Milchzucker.

Die Angabe, daß der Milchzucker durch längere Einwirkung verdünnter Säuren in Traubenzucker umgewandelt werde, fand Erdmann nicht bestätigt. Die bei wiederholten Versuchen durch mehrstündiges Erhitzen einer Lösung von Milchzucker in schwefelsäurehaltigem Wasser erhaltene Flüssigkeit zeigte vielmehr constant ein größeres Drehungsvermögen (auch nach Beseitigung der Schwefelsäure), als ihr zukäme, wenn der darin enthaltene Zucker Traubenzucker gewesen wäre.

Berthelot (1) hat mehrere zuckerartige Substanzen untersucht.

Die s. g. australische Manna, welche von verschiedenen Eucalyptus-Arten ausgesondert wird, enthält einen schon früher von Johnston (2) isolirten krystallisirbaren Bestandtheil, welchen Berthelot als *Melitose* bezeichnet. Nach des Letzteren Versuchen krystallisirt die Melitose, durch Behandeln des australischen Manna's mit Wasser erhalten, in feinen verfilzten Nadeln; ihre Löslichkeit in Wasser ist der des Mannits vergleichbar; sie schmeckt schwach zuckerartig; die wässerige Lösung dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, etwa um  $\frac{1}{4}$  stärker als die des Rohrzuckers. Für die in der Kälte krystallisirte Melitose bestätigte Berthelot die von Johnston gefundene Zusammensetzung  $C_{12}H_{12}O_{12} + 2HO$ . Bei 100° tritt Erweichen ein und 2 Aeq. Wasser gehen weg; bei 130° geht eine neue Menge Wasser weg, aber die Substanz

Melitose.

(1) Compt. rend. XLI, 392; Instit. 1855, 806. 313; Arch. ph. nat. XXX, 254; J. pr. Chem. LXVII, 230; Pharm. Centr. 1855, 699; ausführlicher Ann. ch. phys. [8] XLVI, 66. — (2) J. pr. Chem. XXIX, 485; Berzelius' Jahresber. XXIV, 455.

**Melitose.** verändert sich hierbei und wird gelb; bei stärkerem Erhitzen tritt der Geruch nach gebranntem Zucker auf und die Substanz verkohlt und verbrennt ohne Rückstand. Bei 2stündigem Erhitzen der Melitose mit rauchender Salzsäure auf 100° wird sie theilweise zu einer schwarzen unlöslichen Substanz; bei mehrstündigem Erhitzen mit Baryt auf 100° wird sie nicht verändert. Aus einer Lösung von weins. Kupferoxyd und Kali reducirt sie kein Kupferoxydul, wohl aber thut sie dies, wenn man sie vorher mit etwas verdünnter Schwefelsäure kochen liefs. (Die durch verdünnte Schwefelsäure umgewandelte Substanz hat ein um etwa  $\frac{1}{2}$  geringeres Drehungsvermögen, als die ursprüngliche, und für sich dargestellt bildet sie eine unkrystallisirbare Masse.) — Bierhefe bringt bei gelinder Wärme die Lösung von Melitose zum Gähren, unter Bildung von Kohlensäure und Alkohol; doch bildet sich nur halb so viel Kohlensäure, als man nach der Gleichung  $C_{12}H_{12}O_{12} = 2 C_4H_6O_2 + 4 CO_2$  erwarten durfte. In der Flüssigkeit findet sich nach vollendeter Gährung eine eigenthümliche zuckerartige, von Berthelot als *Eucalyn* bezeichnete Substanz, deren Menge die Hälfte des Gewichts der angewendeten Melitose beträgt. Das Eucalyn ist nicht gährungsfähig (auch nicht nach der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure); es ist eine syrupartige, die Polarisationssebene des Lichtes nach rechts drehende Substanz, welche sich schon bei 110° färbt, bei 200° schwarz und unlöslich wird, bei 100° durch concentrirte Schwefelsäure und rauchende Salzsäure zerstört wird, bei 100° bei Einwirkung von Baryt stark gebräunt wird, und auf eine Lösung von weins. Kupferoxyd und Kali reducirend einwirkt; das bei 100° getrocknete Eucalyn hat die Zusammensetzung  $C_{12}H_{12}O_{12}$ , das in der Kälte im leeren Raume getrocknete enthält noch 2 Aeq. Wasser. — Berthelot betrachtet hiernach die Melitose als eine Verbindung nach gleichen Aequivalenten von zwei isomeren Körpern, deren nur einer gährungsfähig ist; bei der Gährung (und wie es scheint auch bei Einwirkung von Schwefelsäure) wird der

andere Bestandtheil (das Eucalyn) frei, und zeigt nun theilweise andere Eigenschaften, als er vorher in der Verbindung (der Melitose) zu erkennen gab.

Die in Californien wachsende *Pinus lambertiana* sondert eine zuckerartige Substanz aus, deren wässeriger Auszug einen in harten weissen strahligen Warzen krystallisirenden Körper giebt; letzteren bezeichnet Berthelot als *Pinit*. Der Pinit schmeckt fast eben so süß als Candsisucker, löst sich sehr leicht in Wasser, fast gar nicht in wasserfreiem Alkohol; sein spec. Gew. ist 1,52; seine Lösung dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts; er ist nicht gährungsfähig und wirkt auf eine Lösung von weins. Kupferoxyd und Kali nicht reducirend ein (auch nicht nach der Behandlung mit Schwefelsäure). Der Pinit hat die Zusammensetzung  $C_{12}H_{12}O_{10}$ ; durch Fällung mit ammoniakalischer Lösung von essigs. Bleioxyd giebt er einen Niederschlag von der Zusammensetzung  $C_{12}H_{12}O_{10}$ , 4 PbO. Er ist mit dem Quercit (1) isomer.

Pinit.

Aus einigen Ciderarten konnte Berthelot eine nach allen Eigenschaften mit dem Mannit identische krystallisirbare Substanz abscheiden.

Mannit.

Berthelot (2) hat ferner auszugsweise Mittheilungen gemacht über die neutralen Verbindungen zuckerartiger Substanzen mit Säuren. Diese Verbindungen wurden in derselben Weise (durch längeres Aufeinanderwirken von Säure und der zuckerartigen Substanz in verschlossenen Gefäßen bei erhöhter Temperatur) dargestellt und gereinigt, wie die früher (3) von ihm erhaltenen Verbindungen des Glycerins mit Säuren; sie sind auch nach Eigenschaften und Verhalten den letzteren Verbindungen ähnlich.

Verbindungen zuckerartiger Substanzen mit Säuren.

Von dem Mannit  $C_{12}H_{14}O_{12} = C_{12}H_{12}O_{10} + 2HO$  er-

(1) Jahresber. f. 1851, 550 f. — (2) Compt. rend. XLI, 452; Instit. 1855, 322; J. pr. Chem. LXVII, 235. — (3) Jahresber. f. 1853, 451 ff.; f. 1854, 448 ff.

Verbindun-  
gen zucker-  
artiger Sub-  
stanzen mit  
Säuren.

hielt Berthelot folgende derartige Verbindungen (1). Mit Essigsäure (wie auch die folgenden Verbindungen bei 200 bis 250°) :  $C_{20}H_{16}O_{14} = 2 C_4H_4O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4 HO$  als eine flüssige bittere Substanz; mit Buttersäure :  $C_{28}H_{24}O_{14} = 2 C_8H_8O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4 HO$  als eine flüssige mit Krystallen gemischte, erstarrendem Olein ähnliche Substanz, und  $C_{44}H_{36}O_{18} = 4 C_8H_8O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 8 HO$ ; mit Palmitinsäure :  $C_{76}H_{52}O_{14} = 2 C_{32}H_{32}O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4 HO$  als eine dem Palmitin ähnliche Substanz; mit Stearinsäure :  $C_{156}H_{112}O_{22} = 4 C_{36}H_{36}O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4 HO$  als eine dem Stearin ähnliche Substanz, und  $C_{228}H_{216}O_{22} = 6 C_{36}H_{36}O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 12 HO$ ; mit Oelsäure :  $C_{84}H_{76}O_{14} = 2 C_{36}H_{34}O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4 HO$ ; mit Benzoëssäure :  $C_{40}H_{20}O_{14} = 2 C_{14}H_6O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4 HO$  als eine dem Benzoycin ähnliche Substanz, und  $C_{96}H_{36}O_{22} = 6 C_{14}H_6O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 12 HO$ ; mit Chlorwasserstoff eine Verbindung von unbestimmter Zusammensetzung durch Einwirkung rauchender Salzsäure auf Mannit; eine als *Aethylmannit* bezeichnete Verbindung  $C_{30}H_{20}O_{10} = 2 C_4H_6O_2 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4 HO$  durch Einwirkung von Mannit und Kali auf Bromäthyl bei 100°. — Bei der Zersetzung dieser Mannitverbindungen durch Säuren oder Alkalien scheidet sich *wasserfreier Mannit*  $C_{12}H_{12}O_{10}$  aus, welcher auch durch Erhitzen des gewöhnlichen Mannits bis gegen 200° oder durch Erhitzen des Mannits mit concentrirter Salzsäure auf 100° erhalten werden kann; der wasserfreie Mannit ist eine syrupartige, süsse, in Wasser und in wasserfreiem Alkohol lösliche Substanz, welche bei längerem Verweilen an der Luft wieder zu gewöhnlichem Mannit wird.

Von dem *Dulcin* (2)  $C_{12}H_{14}O_{11} = C_{12}H_{12}O_{10} + 2 HO$  erhielt Berthelot folgende Verbindungen. Mit Stearin-

(1) Die Existenz derselben hatte er schon früher (Jahresber. f. 1854, 627) angezeigt. Angaben von Knop über eine in anderer Weise sich bildende lose Verbindung von Ameisensäure und Mannit vgl. im Jahresber. f. 1849, 466 f. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 535 f.

säure :  $C_{84}H_{80}O_{14} = 2 C_{36}H_{36}O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4 HO$ ,  
 und  $C_{156}H_{148}O_{18} = 4 C_{36}H_{36}O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 8 HO$ ; mit  
 Benzoësäure :  $C_{40}H_{30}O_{14} = 2 C_{14}H_6O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4 HO$ .  
 Bei der Behandlung dieser Verbindungen mit Alkalien ent-  
 steht wieder die ursprüngliche Säure und eine Substanz,  
 welche sich rasch zu Dulcin umwandelt.

Verbindun-  
 gen zucker-  
 artiger Sub-  
 stanzen mit  
 Säuren.

Von dem *Pinit*  $C_{12}H_{12}O_{10}$  (vgl. S. 675) erhielt Ber-  
 thelot folgende Verbindungen. Mit Stearinsäure :  $C_{84}H_{80}O_{14}$   
 $= 2 C_{36}H_{36}O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4 HO$ , und  $C_{156}H_{152}O_{18}$   
 $= 4 C_{36}H_{36}O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4 HO$ ; mit Benzoësäure :  
 $C_{40}H_{30}O_{14} = 2 C_{14}H_6O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4 HO$ , und  $C_{68}H_{32}O_{18}$   
 $= 4 C_{14}H_6O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4 HO$ . Bei der Behandlung  
 mit Alkalien liefern auch diese Verbindungen die zu ihrer  
 Bereitung angewendete Säure und eine Substanz, welche  
 allmählig wieder zu Pinit werden kann.

Ähnliche Verbindungen stellte Berthelot auch mit  
 dem *Quercit*  $C_{12}H_{12}O_{10}$  (1) dar, von welchen er nur für die  
 mit Stearinsäure bereitete die Zusammensetzung :  $C_{84}H_{80}O_{14}$   
 $= 2 C_{36}H_{36}O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4 HO$  angiebt. Auch diese  
 Verbindungen verhalten sich bei der Einwirkung von Al-  
 kalien in entsprechender Weise, wie die vorhergehenden.

Die vier vorgenannten zuckerartigen Substanzen bilden  
 isomere Verbindungen.

Von dem *Erythromannit* (Erythroglucin)  $C_{12}H_{12}O_{12}$  (2)  
 erhielt Berthelot folgende Verbindungen. Mit Stearin-  
 säure :  $C_{84}H_{82}O_{16} = 2 C_{36}H_{36}O_4 + C_{12}H_{12}O_{12} - 4 HO$ ;  
 mit Benzoësäure :  $C_{46}H_{23}O_{16} = 2 C_{14}H_6O_4 + C_{12}H_{12}O_{12}$   
 $- 4 HO$ , und  $C_{98}H_{30}O_{24} = 6 C_{14}H_6O_4 + C_{12}H_{12}O_{12} - 12 HO$ .  
 Auch diese Verbindungen geben bei Einwirkung von Al-  
 kalien die ursprüngliche Säure und Erythromannit.

*Orcin* giebt bei dem Erhitzen mit Stearinsäure auf 250°  
 eine neutrale wachsartige Verbindung, welche man mittelst  
 Wasser von etwa noch vorhandenem freiem Orcin, mittelst

(1) Jahresber. f. 1851, 550 f. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848,  
 755. 763 ff.; f. 1849, 460; f. 1853, 557.

Verbindungen zuckerartiger Substanzen mit Säuren.

Aether und Kalk von überschüssiger Stearinsäure und dann durch Auflösen in Schwefelkohlenstoff reinigt. Diese Verbindung giebt bei der Behandlung mit Alkalien Stearinsäure und eine Substanz, welche in Wasser und in Aether löslich ist und durch ammoniakalische Dämpfe gefärbt wird, aber von dem Orcin verschieden zu sein scheint.

Verbindungen von *Zucker* mit Säuren bilden sich, wenn man Rohrzucker oder Traubenzucker (Glucose) mit einer Säure auf 100 bis 120° erhitzt; man zieht sie, wie die künstlichen Fette, mittelst Aether und Alkalien aus. Ihre Darstellung und Reinigung ist schwierig und man erhält sie nur in kleiner Menge, weshalb auch Berthelot die ihnen beigelegten Formeln noch als zweifelhaft betrachtet. Diese Verbindungen zeigen gegen die Einwirkung verdünnter unorganischer Säuren selbst bei 100° ziemlichen Widerstand; doch lassen sie sich mittelst verdünnter Schwefelsäure zu Säure und einem gährungsfähigen Zucker (welcher indess theilweise dabei zerstört wird) spalten. Sie wirken auf eine Lösung von weins. Kupferoxyd und Kali in der Hitze reducirend ein, und Berthelot glaubt, daß sie Traubenzucker (Glucose) enthalten; concentrirte Schwefelsäure schwärzt sie selbst in der Kälte augenblicklich; sie lassen sich nicht direct zur Gährung bringen. Die von Berthelot namhaft gemachten Verbindungen sind: Mit Stearinsäure:  $C_{84}H_{78}O_{14} = 2C_{36}H_{36}O_4 + C_{12}H_{12}O_2 - 6HO$ , eine dem Stearin ähnliche Substanz; mit Benzoëssäure:  $C_{40}H_{18}O_{14} = 2C_{14}H_6O_4 + C_{12}H_{12}O_2 - 6HO$ , eine neutrale Flüssigkeit; mit Buttersäure:  $C_{28}H_{22}O_{14} = 2C_8H_8O_4 + C_{12}H_{12}O_2 - 6HO$ ; mit Essigsäure:  $C_{36}H_{22}O_{22} = 6C_4H_4O_4 + C_{12}H_{12}O_2 - 14HO$ , eine neutrale, bittere, in Wasser und in Aether lösliche Flüssigkeit. Eine Verbindung  $C_{30}H_{18}O_{10} = 2C_4H_4O_4 + C_{12}H_{12}O_2 - 6HO$  erhalte man in ähnlicher Weise wie den Aethylmannit (vgl. S. 676) als eine gefärbte, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, welche bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure wieder Alkohol und gährungsfähigen Zucker liefere.

Mittheilungen über die Structur der Stärkmehlkörnchen machte Grundy (1). Reinsch (2) hat einige Versuche mit Stärkmehl, namentlich die Veränderung (das Unfähigwerden, Kleister zu bilden) desselben bei dem Gefrieren und langsamem Eintrocknen betreffend, beschrieben.

Blondlot (3) stellte die Ansicht auf, nicht die eigentliche Stärkmehlsubstanz, sondern nur die die Stärkmehlkörnchen in dünner Schichte umgebende stickstoffhaltige Substanz werde durch Jod gebläut. Dem widersprach Béchamp (4), unter Berufung darauf, daß die Stärkmehlkörnchen durch Jodlösung nicht bloß oberflächlich, sondern allmählig durch ihre ganze Masse hindurch gefärbt werden, und daß bei dem nachherigen Entfärben mit Ammoniak sich der innere Theil der Körnchen noch gefärbt zeigt, wenn die äußeren Schichten bereits entfärbt sind, und unter Anführung des Versuchs, daß das Stärkmehl durch Kochen mit Kalilösung frei von Stickstoff, welcher in Form von Ammoniak weggeht, erhalten werden könne und dann (nach dem Neutralisiren der Flüssigkeit mittelst Essigsäure und Ausfällen durch Alkohol) doch noch durch Jod gebläut werde. Die Richtigkeit des letzteren Resultats bestritt Blondlot (5), sofern auch so behandeltes Stärkmehl bei Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat noch Ammoniak entwickle. Béchamp (6) hat auf das Ungegründete dieses Einwurfs hingewiesen.

H. Ludwig (7) machte Mittheilungen über verschiedene Gummiarten, ihren Wassergehalt, ihren Gehalt an in Weingeist löslichen Substanzen, ihr Verhalten zu Wasser, Lackmuspapier und verschiedenen Reagentien, ihren Aschengehalt und die Eintheilung der untersuchten Gummiarten,

(1) Pharm. J. Trans. XIV, 446. — (2) N. Jahrb. Pharm. III, 65. 203. — (3) Ann. ch. phys. [3] XLIII, 225. — (4) J. pharm. [3] XXVII, 406. — (5) J. pharm. [3] XXVIII, 46. — (6) J. pharm. [3] XXVIII, 303. — (7) Arch. Pharm. [2] LXXXII, 33. 153; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 376.



**Gummi.** welche er als schleimbildende (in Wasser vollständig zu Mucilago lösliche) und gallertbildende (in Wasser nicht oder unvollständig lösliche) gruppiert. — Bezüglich des von einem im westlichen Texas und Neu-Mexico wachsenden Baum stammenden s. g. *Gummi Mezquit* hat C. Morfit (1) die Resultate einer Untersuchung mitgetheilt, wonach dasselbe dem arabischen und dem Senegal-Gummi nach Eigenschaften und Zusammensetzung (er giebt für letztere an : 11,6 pC. Wasser, 0,2 fremdartige Substanzen, 0,2 Bassorin, 85,0 Arabin und 3,0 Asche) sehr nahe steht.

**Pflanzen-  
schleim.**

C. Nägeli und C. Cramer (2) haben über das Vorkommen und die Entstehung einiger Pflanzenschleime Mittheilungen gemacht, aus welchen wir Folgendes auf die chemischen Verhältnisse dieser Substanzen Bezügliche anführen. Für Quitten- und Leinsamenschleim wurde bestätigt, daß ihre Zusammensetzung, wie C. Schmidt (3) gefunden, der eines Kohlehydrats entspricht. Der Schleim wurde aus den besten Samen, nachdem diese von Staub befreit, mit Alkohol und mit Aether gewaschen waren, dargestellt durch Leinwand (mittels der Centrifugalmaschine) filtrirt, durch Alkohol gefällt, in verdünnter Kalilauge auf dem Wasserbade erhitzt, und durch überschüssige Essigsäure in der Weise von Kali und in Essigsäure löslichen Salzen befreit, daß er durch verdünnten Alkohol gefällt, ausgepresst, und wiederholt mit Wasser, Essigsäure und Alkohol behandelt wurde, bis die Waschflüssigkeit nichts Unverbrennliches mehr enthielt; so dargestellter Quittenschleim ergab 46,60 pC. Kohlenstoff, 6,11 Wasserstoff und 47,29 Sauerstoff, Leinsamenschleim 44,90 Kohlenstoff, 6,03 Wasserstoff und 49,07 Sauerstoff. Bei dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure

(1) Chem. Gaz. 1855, 86; Sill. Am. J. [2] XIX, 263; Pharm. Centr. 1855, 303; J. pr. Chem. LXV, 255; N. Jahrb. Pharm. IV, 147. —

(2) Aus Nägeli's u. Cramer's pflanzenphysiologischen Untersuchungen, Zürich 1855, in Pharm. Centr. 1855, 426. — (3) Ann. Ch. Pharm. LI, 29; Berzelius' Jahresber. XXV, 564.

wurde namentlich aus Quittenschleim leicht Zucker erhalten. Bei dem Kochen mit verdünnter Salpetersäure gab der Quittenschleim nur Oxalsäure, der Leinsamenschleim neben viel Oxalsäure eine kleine Menge einer anderen, in Wasser und verdünnter Salpetersäure schwerlöslichen, in Kali leichtlöslichen, ein aus concentrisch vereinigten Schuppen oder Nadeln bestehendes Pulver bildenden Substanz. Durch eine Mischung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure wird der Schleim zu einer explosiven Nitroverbindung. Quittenschleim wird, wie schon Kützing angegeben, durch Jod und Schwefelsäure blau gefärbt; bei der Einwirkung von Zweifach-Jodzink wird er nach einigen Tagen prächtig roth; bei Leinsamen- und Flohsamenschleim liefs sich eine solche Färbung nicht bewirken. Nägeli und Cramer betrachten die Pflanzenschleime als unlöslich in Wasser, und die Filtrirbarkeit des Quittenschleims als darauf beruhend, dafs die aufgequollene Substanz durch die Poren des Filters gehe; sie stützen sich darauf, dafs bei endosmotischen Versuchen nicht eine Spur Quittenschleim durch eine thierische Membran hindurchgeht, während dies bei Gummilösung mit Leichtigkeit geschieht. Dafs der verschiedene Grad des Aufquellens in Wasser bei den Pflanzenschleimen vorzugsweise auf dem Gehalt derselben an Salzen beruhe, fanden sie nicht bestätigt.

Pflanzenschleim.

Béchamp hatte früher (1) gefunden, dafs bei Einwirkung von Ammoniakgas auf Pyroxylin (welches er mit Pelouze als  $C_{24}H_{17}O_{17}$ , 5  $NO_2$  betrachtet) in ätherisch-alkoholischer Lösung Zersetzung des Pyroxylics eintritt, unter Bildung von salpeters. Ammoniak und einer nach der Formel  $C_{24}H_{17}O_{17}$ , 4  $NO_2$  zusammengesetzten Substanz. Später (2) hatte er gefunden, dafs bei Einwirkung von Eisenchlorür auf Pyroxylin gewöhnliche Baumwolle regenerirt wird. An diese früheren Versuche anschliessend hat nun

Holzfaser :  
Pyroxylin  
(Schiefsbau-  
baumwolle).

Pyroxylin  
(Schieß-  
baumwolle).

Béchamp jetzt (1) die Einwirkung von Alkalien und reduzierenden Substanzen auf das Pyroxylin vollständiger untersucht.

Die Einwirkung der Alkalien auf Pyroxylin bei Gegenwart von Wasser ist eine andere, als die auf die ätherisch-alkoholische Lösung dieses Körpers stattfindende; bei der ersteren sind die Zersetzungsresultate weniger scharf bestimmt. — Leitet man Ammoniak zu der löslichen oder der unlöslichen Modification (2) von Pyroxylin, das mit Wasser getränkt ist, so lange das Gas absorbiert wird, so bildet sich salpeters. Ammoniak; der nach dem Auswaschen des letzteren bleibende Rückstand hat noch das Ansehen des Pyroxylins, brennt noch lebhaft ab, löst sich aber in einer alkoholreicheren Mischung von Alkohol und Aether, als die zur Auflösung des Pyroxylins dienende ist. Läßt man das Ammoniak sehr lange und unter Temperaturerhöhung einwirken, so tritt Bräunung und tiefer greifende Zersetzung ein. — Die beiden Modificationen des Pyroxylins lösen sich in mäßig concentrirter Lösung von Aetzkali oder Aetznatron. Erwärmt man auf 60 bis 80° und filtrirt dann noch ehe alles Pyroxylin sich gelöst hat, so giebt das Filtrat auf Zusatz verdünnter Säuren einen gallertartigen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen noch abbrennt aber viel Kohle dabei zurückläßt; er löst sich in siedendem Alkohol und in mit etwas Aether versetztem Alkohol, und die Lösung kann ohne sich zu trüben mit ziemlich viel Wasser vermischt werden; eine bestimmte Zusammensetzung liefs sich für diesen Niederschlag oder die aus seiner Lösung auf Zusatz von ammoniakalischem essigs. Bleioxyd sich abscheidende Bleiverbindung nicht nachweisen. Erwärmt man hingegen die alkalische Lösung längere Zeit auf 50 bis 60°, so bräunt sie sich und Säuren bringen dann

(1) Ann. ch. phys. [3] XLVI, 838; Anzeige der Resultate Compt. rend. XLI, 817; J. pr. Chem. LXVIII, 51. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 658.

keinen Niederschlag in ihr hervor; wird etwas vor diesem Zeitpunkt die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, so läßt sich in ihr ein Gehalt an Zucker (bei längerer Einwirkung des Alkalis wird dieser wieder zerstört) nachweisen, welcher aus der zur Syrupdicke eingedampften Flüssigkeit mittelst starken Alkohols ausgezogen werden kann, und dessen Gährungsfähigkeit nachgewiesen wurde. — In ätherisch-alkoholischer Lösung wird das Pyroxylin durch Ammoniak, wie schon früher (1) besprochen wurde, zu  $C_{24}H_{17}O_{17}$ ,  $4NO_5$  (bei  $100^\circ$  getrocknet). — Aetzkali entzieht dem Pyroxylin in ätherisch-alkoholischer Lösung noch mehr Salpetersäure, als das Ammoniak. Setzt man zu der zähen Lösung von Pyroxylin in einer Mischung von Aether und Alkohol eine genügende Menge einer alkoholischen Lösung von Kali oder Natron, so erfolgt die Bildung eines gallertartigen Magma's, und auf Zusatz weniger Tropfen Wasser scheidet sich ein pechartiger Körper ab (die überstehende Flüssigkeit enthält fast keine organische Substanz mehr gelöst). Diese pechartige Alkaliverbindung ist unlöslich in Aether und in starkem Alkohol, aber leichtlöslich in Wasser, und aus dieser Lösung scheidet sich auf Zusatz einer Säure eine der Kieselgallerte ähnlich sehende Substanz aus, welche nach dem Waschen mit Wasser und dem Trocknen amorphe harte gelbliche Stücke bildet. Die so dargestellte Substanz ist unlöslich in Wasser, löslich in kaltem 90procentigem Alkohol und ergab bei  $100^\circ$  getrocknet die Zusammensetzung  $C_{24}H_{17}O_{17}$ ,  $3NO_5$ ; die Bildung dieser Substanz geht nach Béchamp vor sich entsprechend der Gleichung  $C_{24}H_{17}O_{17}$ ,  $5NO_5 + 2KO = 2(KO, NO_5) + C_{24}H_{17}O_{17}$ ,  $3NO_5$ .

Béchamp, welcher das Pyroxylin und die eben erwähnten von ihm sich ableitenden Substanzen als Salpetersäure enthaltende Verbindungen betrachtet, vergleicht die

Pyroxylin  
(Schiefen-  
baumwolle).

(1) Jahresber. f. 1852, 659.

Pyroxylin  
(Schieß-  
baumwolle).

Eigenschaften derselben in folgender Weise. — Das Pyroxylin  $C_{24}H_{17}O_{17}$ , 5  $NO_3$  (*cellulose pentanitrique*) entsteht bei Behandlung der Baumwolle mit einer Mischung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure oder mit einem Gemenge von salpeters. Kali und concentrirter Schwefelsäure; findet die Einwirkung in der Kälte statt, so bildet sich eine in alkoholhaltigem Aether unlösliche Modification, während bei etwas erhöhter Temperatur eine lösliche Modification entsteht. Es ist unlöslich in Alkohol und in Essigsäure; es löst sich in rauchender Salpetersäure, und Wasser fällt aus dieser Lösung einen Niederschlag, von welchem es unerwiesen ist, ob er mit dem Pyroxylin identisch ist; es löst sich in Salzsäure nur in der Wärme und dann unter Zersetzung; es löst sich in mäßig concentrirter Kalilösung bei dem Erwärmen, und bildet dann an Salpetersäure ärmere Producte. Schwefelwasserstoff scheint auf die Lösung in Aether-Alkohol ohne Einwirkung zu sein. In einer Röhre erhitzt detonirt es bei Temperaturen zwischen 100 und 150°, unter Entwicklung saurer Dämpfe; bei raschem Erhitzen brennt es ab, ohne einen Rückstand an Kohle zu hinterlassen. — Die Verbindung  $C_{24}H_{17}O_{17}$ , 4  $NO_3$  (*cellulose tétranitrique*) bildet sich bei Einwirkung von Ammoniakgas auf eine Lösung der vorhergehenden Verbindung in Aether-Alkohol. Sie löst sich weder in Alkohol noch in Aether, leicht aber in mit wenig Aether versetztem Alkohol oder in mit wenig Alkohol versetztem Aether; sie löst sich nicht in Essigsäure; sie löst sich in rauchender Salpetersäure, und diese Lösung giebt auf Zusatz von Wasser einen Niederschlag, welcher mit dem aus einer Lösung von Pyroxylin in gleicher Weise entstehenden identisch zu sein scheint; sie löst sich in Salzsäure nur bei dem Erwärmen und unter Zersetzung; sie löst sich nicht in kalter verdünnter Kalilösung, löst sich aber in concentrirterem wässrigem Kali, und verdünnte Säuren fallen aus dieser Lösung die folgende, an Salpetersäure ärmere Verbindung. Schwefelwasserstoff wirkt langsam auf ihre Lösung in Aether-

Alkohol ein, und Schwefel scheidet sich ab. In einer Röhre allmählig erhitzt entwickelt sie bei 145 bis 150° röthliche Dämpfe und brennt sie bei 158° unter Zurücklassung von etwas Kohle ab. — Die Verbindung  $C_{14}H_{17}O_{17}$ , 3  $NO_2$  (*cellulose trinitrique*) bildet sich, wie S. 683 angegeben, durch Einwirkung von Aetzkali auf die Lösung des Pyroxylins in Aether-Alkohol. Sie löst sich nicht in reinem Aether, aber leicht in mit etwas Alkohol versetztem; sie löst sich in starkem Alkohol schon in der Kälte und Wasser fällt aus dieser Lösung einen äusserst fein zertheilten, bei dem Trocknen zusammenhängend werdenden Niederschlag; sie löst sich wie die vorhergehenden Verbindungen in rauchender Salpetersäure; sie löst sich in Salzsäure und die Lösung wird durch Wasser gefällt, aber bei längerem Erwärmen der salzs. Lösung tritt Zersetzung ein; sie löst sich leicht auch in verdünntem wässerigem Aetzkali und wird aus dieser Lösung durch verdünnte Säuren unverändert abgeschieden. Schwefelwasserstoff wirkt rasch, unter Abscheidung von Schwefel, auf ihre Lösung in Alkohol ein. In einer Röhre allmählig erhitzt entwickelt sie bis 160° keine röthlichen Dämpfe; bei 165° brennt sie plötzlich unter Hinterlassung eines reichlichen Rückstands von Kohle ab. — Béchamp führt zu weiterer Vergleichung noch folgende Beobachtungen über die Eigenschaften des *Xyloidins* an, welches durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Stärkmehl und Fällung der Lösung mit Wasser erhalten wird und für das er Pelouze's Formel  $C_{12}H_9O_9$ ,  $NO_2$  annimmt. Es ist weder in Aether, noch in Alkohol, noch in einer Mischung beider Flüssigkeiten löslich, löst sich in rauchender und in verdünnter Salpetersäure, löst sich leicht in Essigsäure, löst sich in Salzsäure und wird in dieser Lösung rasch zersetzt, löst sich nicht in verdünntem wässerigem Kali; allmählig erhitzt brennt es erst bei 180 bis 190° ab, unter Zurücklassung einer grossen Menge von kohligem Rückstand. — Bei Einwirkung von Reductionsmitteln giebt das Xyloidin wieder Stärkmehl, das Pyroxylin und die von

Pyroxylin  
(Schleif-  
baumwolle).

Pyroxylin  
(Schiefen-  
baumwolle).

ihm sich ableitenden Verbindungen aber wieder Cellulose. Ueber die Regeneration der letzteren giebt B é c h a m p, zur Vervollständigung seiner früher in dieser Beziehung gemachten Mittheilungen, Folgendes an.

Schweflige Säure scheint auf Pyroxylin bei Gegenwart von Wasser in der Kälte und in der Wärme ohne Einwirkung zu sein. — Schwefelwasserstoff wirkt nicht auf das in Aether-Alkohol gelöste Pyroxylin, aber langsam auf die Verbindungen  $C_{24}H_{17}O_{17}$ ,  $4 NO_3$  und namentlich  $C_{24}H_{17}O_{17}$ ,  $3 NO_3$  in der Lösung in mit etwas Aether versetztem Alkohol; es scheidet sich Schwefel und dann ein flockiger, in Wasser löslicher Niederschlag aus, in welchem B é c h a m p eine eigenthümliche Modification der Cellulose vermuthet. — Bezüglich der Einwirkung concentrirter Eisenchlorürlösung auf Pyroxylin fügt B é c h a m p seinen früheren Angaben (1) hinzu, daß die Regeneration der Baumwolle unter Bildung von Stickoxyd und Eisenoxyd auch schon in der Kälte, doch viel langsamer als in der Wärme, vor sich geht, und daß 100 Th. Pyroxylin ihm in verschiedenen Versuchen 55,6 bis 57,8 Th. regenerirte Baumwolle gaben (nach der von ihm angenommenen Formel des Pyroxylics berechnen sich 57,1). Die Regeneration der Baumwolle aus dem Pyroxylin erklärt B é c h a m p nach der Gleichung:  $C_{24}H_{17}O_{17}$ ,  $5 NO_3 + 30 FeO + 3 HO = 15 Fe_2O_3 + 5 NO_2 + C_{24}H_{10}O_{10}$ . In gleicher Weise, wie aus dem Pyroxylin, läßt sich auch aus den Verbindungen  $C_{24}H_{17}O_{17}$ ,  $4 NO_3$  und  $C_{24}H_{17}O_{17}$ ,  $3 NO_3$  die Cellulose regeneriren.

Hinsichtlich der Zusammensetzung des Pyroxylics sucht B é c h a m p zu zeigen, daß die Formel  $C_{24}H_{17}O_{17}$ ,  $5 NO_3$  den meisten Analysen, ferner den Ergebnissen der Versuche, wieviel Pyroxylin aus einem gegebenen Gewicht Baumwolle entsteht und wieviel Baumwolle aus dem Pyroxylin

(1) Jahresber. f. 1853, 550.

regenerirt wird, am besten entspricht. In dem Pyroxylin nimmt Béchamp Salpetersäure als einen näheren Bestandtheil an; es sei keine Nitroverbindung wie z. B. das Nitrobenzol, bei dessen Zersetzung durch reducirende Substanzen der ganze Stickstoffgehalt in die neu entstehende organische Verbindung übergeht, sondern es verhalte sich wie eigenthümliche salpeters. Verbindungen. Als Beweise für diese Betrachtungsweise führt Béchamp an die Bildung von salpeters. Salz bei Einwirkung von Kali oder Ammoniak auf das Pyroxylin; das Freiwerden von Salpetersäure, wenn man Pyroxylin mit Schwefelsäure, die mit ihrem Aequivalent Wasser verdünnt ist, behandelt (es tritt weder Auflösung noch Temperaturerhöhung ein; die nach 24 Stunden abfiltrirte Flüssigkeit enthält Salpetersäure); endlich die Bildung von Ammoniak bei Behandlung des Pyroxylins mit essigs. Eisenoxydul (er fand, deßs auch bei Einwirkung von Eisenfeile und Essigsäure auf salpeters. Salze die Säure der letzteren zu Ammoniak umgewandelt wird). Nach Béchamp's Ansicht gehört das Pyroxylin und die von ihm sich ableitenden, an Salpetersäure ärmeren Verbindungen ebenso wie die aus Stärkmehl, Glycerin, Mannit u. a. bei Einwirkung von Salpetersäure entstehenden Producte mit salpeters. Aethyloxyd und mit den Verbindungen, die aus Glycerin oder ähnlichen Substanzen und Säuren entstehen, in Eine Categorie.

Pyroxylin  
(Schleif-  
baumwolle).

In der Rinde und den Blättern der Zitterpappel (*Populus tremula*) hatte Braconnot (1) 1830 eine als *Populin* bezeichnete eigenthümliche Substanz entdeckt. Untersuchungen darüber von Piria, deren schon im Jahresber. f. 1852, S. 660 nach einer vorläufigen Mittheilung erwähnt

Eigen-  
thümliche  
Pflanzen-  
stoffe.  
Populin.

(1) Ann. ch. phys. [2] XLIV, 296; Berzelius' Jahresber. XI, 286.



Populin.

wurde, sind jetzt vollständig bekannt geworden (1). Das Populin bildet, aus wässriger oder weingeistiger Lösung krystallisiert, eine leichte weiße, aus äußerst feinen Nadeln bestehende Masse. Es löst sich wenig in kaltem Wasser (bei 9° in dem 1896fachen Gewicht), reichlicher in heißem Wasser und in Alkohol, kaum in Aether. Das krystallisierte Populin ist  $C_{40}H_{22}O_{16} + 4 HO$ ; es beginnt bei 35 bis 40° Wasser zu verlieren, wird schon unter 100° wasserfrei (zu  $C_{40}H_{22}O_{16}$ ), und schmilzt bei 180° zu einer farblosen, bei dem Erkalten glasartig erstarrenden Flüssigkeit. Bei stärkerem Erhitzen entwickeln sich stechend riechende, sich zu feinen Nadeln condensirende Dämpfe (wahrscheinlich von Benzoësäure); Bräunung des geschmolzenen Populins tritt erst bei etwa 220° ein, und die so weit erhitzte Substanz giebt nach dem Auflösen in einer siedenden Mischung von Alkohol und Wasser noch unverändertes Populin; bei stärkerem Erhitzen erfolgt Zersetzung unter Entwicklung aromatisch riechender entzündlicher Dämpfe und Hinterlassung eines kohligen Rückstands. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Populin amaranthroth. Schwache Salpetersäure löst es erst bei dem Kochen, und die gelbe Lösung entwickelt bei längerem Sieden nach Salicylwasserstoff riechende Dämpfe; durch Salpetersäure von 1,30 spec. Gew. wird das Populin zu Benzohelicin (S. 690); mit gewöhnlicher Salpetersäure giebt es bei dem Erwärmen unter lebhafter Einwirkung und Entwicklung salpetriger Dämpfe eine gelbe Lösung, aus welcher nach dem Concentriren gelbliche Krystalle (wahrscheinlich von Nitrobenzoësäure und von Pikrinsäure) sich ausscheiden, während die Mutterlauge Oxalsäure enthält. Mit einer Mischung von zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure erwärmt entwickelt es Dämpfe von Salicylwasserstoff. Durch verdünnte

(1) Cimento I, 198; im Auss. Ann. Ch. Pharm. XCVI, 875; J. pr. Chem. LXVII, 274; Ann. ch. phys. [3] XLIV, 366; Arch. ph. nat. XXXI, 172.

Salzsäure wird es gelöst und bei dem Kochen zersetzt, unter Bildung von Saliretin, Benzoëssäure und Traubenzucker. Das Populin als eine gepaarte Verbindung dieser drei Substanzen zu betrachten, hindert die Bildung von Salicylwasserstoff bei Einwirkung von Schwefelsäure und chroms. Kali auf das Populin; Piria betrachtet das letztere vielmehr als eine gepaarte Verbindung aus Saligenin, Traubenzucker und Benzoëssäure, bei deren Zersetzung zunächst Ausscheidung des Saligenins erfolge, welches bei weiterer Einwirkung von Säure zu Saliretin werde :



Bei längerem Zusammenstehen des Populins mit Wasser, etwas faulendem Casein und kohlen. Kalk in der Wärme zersetzt es sich unter Bildung von Saligenin, milchs. und benzoës. Kalk.

Da das Salicin eine gepaarte Verbindung von Saligenin und Traubenzucker ist, erschien es als möglich, durch Ausscheidung der Benzoëssäure aus dem Populin dieses in Salicin umzuwandeln, und bei Einwirkung von Baryt oder Kalk auf Populin tritt diese Umwandlung in der That ein. Die durch Kochen von Populin mit Barytwasser oder Kalkmilch erhaltene Lösung enthält benzoës. Salz; fällt man die Benzoëssäure mittelst (von überschüssiger Säure freien) Eisenchlorids, aus dem Filtrat das überschüssig zugesetzte Eisen mittelst Kalkmilch und den überschüssigen Kalk mittelst Kohlensäure, so giebt das hinlänglich concentrirte Filtrat Krystalle von Salicin. Die Menge der bei dieser Umwandlung sich bildenden Benzoëssäure ist der nach den obigen Formeln sich berechnenden genau entsprechend. Das auf diese Art künstlich dargestellte Salicin hat die Zusammensetzung  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_{14}$  des natürlichen Salicins und dieselben Eigenschaften (das spec. Gew. des künstlichen Salicins wurde = 1,4257, des natürlichen = 1,4338 bei

Populin. 26° gefunden; 100 Wasser lösten bei 11°,5 3,299 künstliches und 3,376 natürliches Salicin; bezüglich des optischen Verhaltens vgl. Jahresber. f. 1852, 179). — Auch durch Ammoniak kann das Populin zu Salicin umgewandelt werden. Bei dem Erhitzen von Populin mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° bilden sich Salicin, benzoës. Aethyl und Benzamid. Ammoniakgas wirkt auf das Populin selbst bei 150° nicht ein.

Zur Darstellung des oben (S. 688) erwähnten *Benzo-helicins* läßt man auf 1 Th. Populin 10 bis 12 Th. Salpetersäure von 1,30 spec. Gew. einwirken, wo nach wenigen Minuten gelbe Färbung der Flüssigkeit und Auflösung des Populins eintritt und einige Minuten später das Benzo-helicin zu krystallisiren beginnt (eine weitere Menge desselben wird aus der von den Krystallen abgegossenen sauren Flüssigkeit durch Verdünnen derselben mit Wasser erhalten). Es wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt (bei dem Filtriren einer siedenden Lösung desselben krystallisiren die ersten Tropfen bei dem Erkalten und von diesen Krystallen aus pflanzt sich die Krystallisation auf die folgenden Mengen des Filtrats fort; wird nachher durch Erwärmen wieder Alles in Lösung gebracht, so krystallisirt die ruhig erkaltende Flüssigkeit nicht, sondern geseht zu einer gallertartigen Masse). Es ist dem Helicin ähnlich, und krystallisirt wie dieses in Büscheln seideartiger Nadeln. Seine Zusammensetzung ist  $C_{40}H_{20}O_{18}$ ; bei dem Erwärmen verliert es kein Wasser. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet es langsam eine gelbe geruchlose Lösung, die aber bei dem Verdünnen mit Wasser unter Entfärbung den Geruch nach Salicylwasserstoff entwickelt. Dämpfe des letzteren entwickeln sich auch bei dem Kochen des Benzohelicins mit Salzsäure; aus der Flüssigkeit krystallisirt bei dem Erkalten Benzoësäure. Aetzende Alkalien verändern das Benzohelicin in der Kälte

nicht, aber bei dem Kochen mit Kalilösung entsteht eine intensiv goldgelb gefärbte Flüssigkeit, welche bei dem Neutralisiren des Kali's mit Schwefelsäure Salicylwasserstoff und bei dem Erkalten Benzoësäure ausscheidet, während Traubenzucker gelöst bleibt. Populin.



Durch Synaptase wird das Benzohelicin nicht zersetzt. — Bei der Bildung desselben scheint die Salpetersäure dem im Populin enthaltenen Saligenin 2 Aeq. Wasserstoff zu entziehen und es zu Salicylwasserstoff umzuwandeln, welcher mit der Benzoësäure und dem Traubenzucker zu der gepaarten Verbindung, dem Benzohelicin, vereinigt bleibt. — Wie das Populin zu Salicin läßt sich das Benzohelicin zu Helicin umwandeln, wenn man es mit Wasser und einer auf das entstehende Helicin nicht einwirkenden Base, z. B. Magnesia, kocht; die Flüssigkeit enthält alsdann benzoës. Salz und Helicin.

Piria stellt bei allgemeinerer Betrachtung solcher gepaarter Verbindungen, welche durch das Zusammentreten von mehr als 2 Substanzen entstehen, folgenden Satz auf. Vereinigen sich  $n$  Bestandtheile zu einer gepaarten Verbindung, so geschieht dieß unter Elimination von  $2(n-1)$  Aeq. Wasser. Bei der Paarung von 2 Körpern (dem gewöhnlichsten Fall) scheiden sich 2, bei der von 3 Körpern (z. B. zu Populin oder Benzohelicin) 4, bei der von 4 Körpern 6, bei der von 5 Körpern 8 Aeq. Wasser aus; als ein Beispiel für letzteren Fall führt Piria das Amygdalin  $\text{C}_{40}\text{H}_{27}\text{NO}_{23}$  an, welches als aus der Paarung von 5 Atomgruppen (1 Atom Benzoylwasserstoff =  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2$ , 2 Atomen Traubenzucker =  $2 \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{12}$ , 1 Atom Ameisensäure =  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  und 1 Atom Ammoniak =  $\text{NH}_3$ ) unter Elimination von 8 Aeq. Wasser hervorgegangen betrachtet werden kann.

Eigenthüm-  
liche Stoffe in  
den s. g. Ja-  
lappaharzen.

W. Mayer (1) hat seine Untersuchungen über die s. g. Jalappaharze, deren schon in dem vorhergehenden Jahresbericht, S. 612 kurz erwähnt wurde, ausführlicher mitgetheilt. Bei einer früheren Arbeit (2) über das Harz der s. g. knolligen Jalappawurzel (der Rhizome von *Convolvulus Schiedeanus*) hatte er gefunden, daß der Hauptbestandtheil desselben eine gepaarte Zuckerverbindung ist; er hat jetzt das Harz der s. g. stängeligen Jalappawurzel (der Rhizome von *Convolvulus orizabensis*) untersucht und für dieses eine ähnliche chemische Constitution wie für das erstere Harz gefunden.

Jalappin.

Das aus den Rhizomen von *Convolvulus orizabensis* durch Ausziehen derselben mit Weingeist, nachdem sie vorher mit kochendem Wasser erschöpft worden, erhaltene Harz ist eine braune, spröde, auf den Bruchflächen glänzende, leicht zerreibliche, eigenthümlich riechende Masse, die sich vollständig in Alkohol und in Aether löst (die alkoholische Lösung des Harzes von *Convolvulus Schiedeanus* wird hingegen durch Aether gefällt). Um daraus den Hauptbestandtheil, das *Jalappin*, rein darzustellen, löst man das rohe Harz in ziemlich viel Weingeist, versetzt die Lösung mit Wasser bis zur eintretenden Trübung und kocht sie dann wiederholt mit frisch geglühter Knochenkohle, versetzt das Filtrat mit essigs. Bleioxyd und wenig Ammoniak so lange ein Niederschlag entsteht (dieser ist schmutzig grünbraun, pflasterartig zusammenklebend, der Quantität nach gering), behandelt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, erwärmt die Flüssigkeit mit dem Schwefelblei, filtrirt, destillirt aus dem schwach gelblich gefärbten Filtrat den Weingeist ab, knetet das rückständige Harz mehrmals mit kochendem Wasser, löst es dann in reinem Aether und

(1) Ann. Ch. Pharm. XCV, 129; im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 267; Pharm. Centr. 1855, 797; Ann. ch. phys. [3] XLV, 494; Cimento II, 223. — (2) Jahresber. f. 1852, 681.

erhält es nach dem Verdunsten dieser Lösung fast weiß, Jalappin.  
geruch- und geschmacklos und frei von Asche. Es enthält dann noch eine sehr geringe Menge einer flüchtigen Säure in gebundenem Zustand, welche der durch Behandlung mit Alkalien daraus darzustellenden Jalappinsäure (vgl. unten) einen eigenthümlichen Geruch mittheilt und von welcher es in keiner Weise ganz frei zu erhalten war. Das Jalappin ist amorph, sehr schwach gelblich gefärbt, gepulvert weiß, in dünnen Schichten durchsichtig und farblos, völlig wasserfrei auch bei 100° spröde; es schmilzt über 150° zu syrupdicker gelblicher klarer Flüssigkeit und verbrennt bei stärkerem Erhitzen mit heller rufsender Flamme und unter Ausstofung eines brenzlichen kratzenden Geruchs. Es löst sich sehr wenig in Wasser, sehr leicht in Alkohol und in Aether, ist auch in Holzgeist, Benzol und Terpentinöl löslich; in Essigsäure löst es sich leicht und ohne Zersetzung. Es zeigt in weingeistiger Lösung kaum merkliche saure Reaction. Nach den Resultaten der Analysen und den Umwandlungsproducten des Jalappins giebt ihm Mayer die Formel  $C_{68}H_{56}O_{32}$ .

In caustischen Alkalien und alkalischen Erden löst sich das Jalappin in der Kälte langsam, bei dem Kochen rasch; es geht dabei unter Aufnahme von Wasser in eine in Wasser lösliche Säure, *Jalappinsäure*, über. Zur Darstellung derselben kocht man das Jalappin mit Barytwasser bis es sich vollständig gelöst hat und Säuren in der Lösung keine Fällung desselben bewirken, fällt nach dem Erkalten den Baryt mittelst vorsichtig zugesetzter Schwefelsäure und die überschüssige Schwefelsäure durch etwas Bleioxydhydrat, entfernt aus dem Filtrat den Bleigehalt mittelst Schwefelwasserstoff, läßt die Flüssigkeit mit dem Schwefelblei aufkochen und filtrirt. Die so erhaltene Lösung von Jalappinsäure ist farblos (bei längerem Stehen an der Luft färbt sie sich etwas) und besitzt einen eigenthümlichen Geruch, ähnlich wie *Siliqua dulcis*. Dieser Geruch beruht auf der Beimengung einer geringen Menge

Jalappin. einer flüchtigen Säure, die schon in dem angewendeten Jalappin (S. 693) enthalten war und sich bei längerer Destillation der Lösung von Jalappinsäure unter Ersetzung des verdampfenden Wassers verflüchtigen läßt; aus dem syrupdicken Rückstand schied sich nach einigen Tagen eine kleine Menge Jalappinolsäure (S. 696) krystallinisch aus, ohne daß sich indessen zugleich Zucker gebildet hätte. Die von der flüchtigen Säure befreite und von der ausgeschiedenen Jalappinolsäure getrennte, bei dem längeren Kochen etwas gefärbte Lösung von Jalappinsäure wurde durch Behandeln mit Thierkohle und durch Kochen mit etwas Bleioxydhydrat und Behandeln mit Schwefelwasserstoff wieder entfärbt. Die durch Abdampfen dieser Lösung erhaltene Jalappinsäure ist amorph, schwach gelblich, durchscheinend, glänzend, spröde, sehr hygroskopisch, geruchlos, kratzend und dann süßlich schmeckend; sie erweicht erst über 100°, schmilzt bei etwa 120° zu einer syrupdicken unklaren Flüssigkeit, die sich etwas stärker erhitzt bald zersetzt. Bei 100° getrocknet ergab sie die Zusammensetzung  $C_{68}H_{52}O_{32} = C_{68}H_{56}O_{32} + 3HO$ ; sie entsteht also aus dem Jalappin durch Aufnahme von 3 Aeq. Wasser. Sie löst sich leicht in Wasser, auch in Alkohol und in Aether; sie reagirt stark sauer und treibt die Kohlensäure aus den Salzen derselben aus. In der wässerigen Lösung der Säure oder ihrer neutralen Alkalisalze bringen von Metallsalzen nur basische Bleisalze Niederschläge hervor. Die Jalappinsäure ist dreibasisch; in  $C_{68}H_{56}O_{32} + 3HO$  werden 1, 2 oder 3 Aeq. Wasser durch eine Basis ersetzt, je nach dem Mengenverhältniß der Säure zu der Basis und der Dauer der Einwirkung; sehr leicht entstehen Gemenge verschiedener Salze.

Durch Mineralsäuren wird das Jalappin und die Jalappinsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher in der Wärme zu Zucker und einem als *Jalappinol* bezeichneten weißen krystallinischen fettartigen Körper gespal-

ten (1). Zur Darstellung des letzteren versetzt man am Besten eine ziemlich concentrirte wässerige Lösung von Jalappinsäure mit dem halben Volumen rauchender Salzsäure; die Flüssigkeit zeigt nach 1 Tag Trübung und wird nach 6 bis 8 Tagen zu einem dicken Brei von langen weissen verfilzten Krystallen, die man durch Waschen mit etwas kaltem Wasser und mehrmaliges Umschmelzen in warmem Wasser, Behandeln mit Kohle in weingeistiger Lösung und Krystallisiren aus Weingeist reinigt (eine heiss gesättigte weingeistige Lösung erstarrt bei dem Erkalten zu einem Brei von blumenkohlartigen weissen Krystallen). Das Jalappinol schmilzt bei 62 bis 62°,5, erstarrt bei 59°,5, ist nach dem Schmelzen weiss, krystallinisch, hart und spröde; es ist geruchlos, schmeckt kratzend; es löst sich nicht in kaltem, sehr wenig in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und in Aether; es reagirt in weingeistiger Lösung sehr schwach sauer. Seine Zusammensetzung ist  $C_{22}H_{31}O_7$ . Es verbindet sich mit ätzenden Alkalien oder Baryt, enthält aber aus diesen Verbindungen abgeschieden

(1) Emulsin bewirkt wahrscheinlich diese Spaltung gleichfalls; bei einem Versuche wurde Jalappinsäure in wässeriger Lösung durch eine Emulsion von süßen Mandeln bei 36 bis 38° allmählig zu Jalappinol und Zucker zersetzt, bei einem andern Versuche mit reinem Emulsin, wobei vielleicht die Temperatur zu hoch gesteigert wurde, nicht. — Das durch Kochen einer verdünnten wässerigen Lösung von Jalappinsäure mit Salzsäure oder Schwefelsäure erhaltene Jalappinol enthält noch andere Substanzen, ist gelblich gefärbt und wird nicht spröde. Wird es mit Barytwasser gekocht und die nach dem Erkalten vom Jalappinol. Baryt abfiltrirte Flüssigkeit vorsichtig concentrirt, so krystallisirt in weissen seidenglänzenden Nadeln ein Barytsalz mit 11,4 bis 11,8 pC. Baryt (aus der syrupdicken Mutterlauge von diesem Salz läßt sich noch etwas Jalappins. Baryt erhalten). Dieses Barytsalz ist  $BaO$ ,  $C_{22}H_{31}O_{11}$ , die darin enthaltene Säure im freien Zustand  $C_{22}H_{31}O_{10}$ . Mayer ist der Ansicht, letztere Säure, welche sich als eine gepaarte Zuckerverbindung erwies, enthalte auf 1  $C_{22}H_{31}O_8$  (wasserfrei gedachte Jalappinolsäure) 2  $C_{12}H_{19}O_{10}$  +  $HO$ , während er in der Jalappinsäure auf 1  $C_{22}H_{31}O_8$  3  $C_{12}H_{19}O_{10}$  annimmt (vgl. S. 698.).



Jalappin. 1 Aeq. Wasser weniger und zeigt sich in eine Säure  $C_{32}H_{30}O_6$ , *Jalappinolsäure*, umgewandelt. Diese Säure entsteht auch bei Einwirkung von schmelzendem Alkalihydrat auf Jalappin und Jalappinsäure, wobei sich zunächst Zucker und Jalappinol, dann sofort unter Wasserstoffentwicklung Oxalsäure und Jalappinolsäure bilden. Durch Schmelzen von Natronhydrat mit etwa  $\frac{1}{2}$  Wasser, allmähliches Eintragen von Jalappin (das Aetznatron muß in großem Ueberschufs vorhanden sein), vorsichtiges Erhitzen bis sich kein Wasserstoff mehr entwickelt, Uebergießen der erkalteten Masse mit Wasser, Neutralisiren des größten Theils des Alkalis durch Säuren, Auswaschen des nach einigen Stunden sich ausscheidenden Alkalisalzes, Schmelzen desselben in mit Säure versetztem heißem Wasser, Lösen der ausgeschiedenen Substanz in Weingeist, Behandeln derselben mit Thierkohle und Zusatz von viel heißem Wasser zu der etwas concentrirten weingeistigen Lösung erhält man die Jalappinolsäure als eine bei dem Erkalten sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ausscheidende weißse krystallinische Schichte. Auch aus dem Jalappinol läßt sie sich leicht rein erhalten durch Zusatz der kochenden weingeistigen Lösung desselben zu heißem Barytwasser, Kochen der Flüssigkeit während einiger Minuten, Auswaschen des bei dem Erkalten ausgeschiedenen jalappinols. Baryts und Zersetzen desselben mittelst Salzsäure. Die reine Jalappinolsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur hart und spröde, schmilzt bei 64 bis 64°,5, erstarrt bei 61,5 bis 62°, ist weiß, strahlig krystallinisch, geruchlos, schmeckt kratzend, krystallisirt aus den (sauer reagirenden) Lösungen in Weingeist und in Aether; nach dem Trocknen bei 100° ist ihre Zusammensetzung  $C_{32}H_{30}O_6$ . Ihr Barytsalz löst sich nur wenig in kochendem Wasser, etwas leichter in einer kochenden Mischung von Wasser und Weingeist und krystallisirt in mikroskopischen Nadeln, bei 120° getrocknet  $BaO$ ,  $C_{32}H_{28}O_5$ ; einfach-essigs. Bleioxyd fällt aus einer mit wenig Tropfen Ammoniak versetzten weingeistigen

Lösung von Jalappinolsäure einen weissen amorphen Niederschlag, bei 120° getrocknet  $\text{PbO}$ ,  $\text{C}_{33}\text{H}_{20}\text{O}_5$ ; die Lösung der Säure in Ammoniak verliert bei dem Abdampfen letzteres, erstarrt bei einer gewissen Concentration bei dem Abkühlen zu blumenkohlartigen Krystallgruppen eines Salzes  $\text{NH}_4\text{O}$ ,  $\text{C}_{33}\text{H}_{20}\text{O}_5 + \text{HO}$ ,  $\text{C}_{33}\text{H}_{20}\text{O}_5$ , und hinterlässt weiter abgedampft eine zähe, sauer reagirende, in Wasser lösliche Masse.

Jalappin.

Jalappin, Jalappinsäure und Jalappinolsäure geben mit Salpetersäure von mittlerer Stärke oder mit rauchender Salpetersäure Oxalsäure und *Ipomsäure*. Der Vorgang bei der Zersetzung und die Operationen zur Reinigung der Ipomsäure, für welche die Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$  oder  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_8$  bestätigt gefunden wurde, sind dieselben, wie sie Mayer in seiner früheren Untersuchung (1) über das Harz der s. g. knolligen Jalappawurzel (von *Convolvulus Schiedeana*) beschrieben hatte.

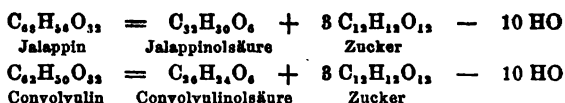
Bezüglich der Substanzen, welche Mayer aus dem letzteren Harze erhielt, hat er jetzt andere Benennungen und etwas abgeänderte Formeln vorgeschlagen, welche den Resultaten der älteren Analysen und neuer vervollständigender Untersuchungen entsprechen und die Beziehungen zwischen dem Harz von *Convolvulus Schiedeana* und dem von *Convolvulus orizabensis* besser hervortreten lassen. Der früher (2) als *Rhodeoretin* benannten und als  $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{O}_{36} + \text{HO}$  betrachteten Substanz giebt er jetzt die Bezeichnung *Convovulin* und die Formel  $\text{C}_{62}\text{H}_{50}\text{O}_{32}$ ; der früher (3) als *Rhodeoretinsäure* bezeichneten und als  $\text{C}_{72}\text{H}_{62}\text{O}_{38} + 2 \text{HO}$  betrachteten Substanz giebt er jetzt den Namen *Convovulinsäure* und die Formel  $\text{C}_{62}\text{H}_{50}\text{O}_{32}, 3 \text{HO}$  und betrachtet sie entsprechend wie die Jalappinsäure als eine dreibasische Säure. Den bei Spaltung des Convovulins oder der Convovulinsäure durch Säuren neben Zucker entstehenden

Convovulin.

(1) Jahresber. f. 1852, 636. — (2) Daselbst, 631 f. — (3) Daselbst, 632 f.

**Convolvulin.** Körper, früher (1) *Rhodeoretinol* oder *Rhodeoretinolsäure* genannt und als  $C_{36}H_{34}O_{10}$  betrachtet, bezeichnet er jetzt als *Convolvulinol* und giebt ihm die Formel  $C_{36}H_{24}O_8$ , HO; mit Basen verbunden und aus diesen Verbindungen wieder abgeschieden wird dasselbe zu *Convolvulinolsäure*  $C_{36}H_{24}O_9$ , einem bei 42 bis 42°,5 schmelzenden und bei 36° erstarrenden, dem Convolvulinol im Uebrigen ähnlichen, aber stärker sauer reagirenden Körper.

Mayer betrachtet die Hauptbestandtheile der beiden Jalappaharze, das Jalappin und das Convolvulin, als analoge gepaarte Verbindungen von Zucker mit Säuren, der Jalappinolsäure und der Convolvulinolsäure. Eine vollständige Spaltung zu Zucker und dem anderen Bestandtheil, so daß sich genaue quantitative Resultate hätten erhalten lassen, war nicht möglich; in dieser Richtung angestellte Versuche ergaben nur, daß auf 1 Aeq. Jalappinolsäure und Convolvulinolsäure in dem Jalappin und dem Convolvulin mehr als 2 Aeq. Zucker enthalten sind. Mayer giebt als den einfachsten Ausdruck für alle bei seiner Untersuchung erhaltenen Resultate die Beziehungen :



Jalappin und Convolvulin, und ebenso die darin mit Zucker gepaarten Säuren, sind homolog; die Zusammensetzungsdifferenz ist  $3 C_2H_2$ .

**Quercitrin.** Hlasiwetz (2) hat darauf aufmerksam gemacht, daß das in der Rinde der *Quercus tinctoria* vorkommende Quercitrin, welches Rigaud (3) als eine gepaarte Verbindung von Zucker und Quercetin erkannte, dieselben Eigenschaften hat, wie die Rutinsäure, welche aus *Ruta graveolens*

(1) Jahresber. f. 1852, 634. — (2) Wien. Acad. Ber. XVII, 375; J. pr. Chem. LXVII, 97; Chem. Centr. 1856, 57; ferner Ann. Ch. Pharm. XCVI, 123. — (3) Jahresber. f. 1854, 615.

dargestellt von Bornträger (1) genauer untersucht, von Quercitrin. Rochleder und Hlasiwetz (2) in den Kapern und von W. Stein (3) in den s. g. chinesischen Gelbbeeren aufgefunden worden war. Er bemerkt, daß auch die von Stein für die Zusammensetzung der aus Essigsäure krystallisirten Rutinsäure gefundenen Resultate (Stein hatte diese durch  $C_{12}H_7O_7$  ausgedrückt) nahezu mit der von Rigaud für das Quercitrin aufgestellten Formel  $C_{36}H_{10}O_{21}$  übereinstimmen; daß ferner die Zusammensetzung der aus Wasser krystallisirten Rutinsäure, welche Bornträger, Rochleder u. Hlasiwetz und Stein analysirten, sich durch  $C_{36}H_{10}O_{21} + 3 HO$  ausdrücken läßt. Hlasiwetz selbst fand jetzt auch, daß die s. g. Rutinsäure aus Kapern bei dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure dieselben Mengen Zucker (44,5 pC.) und Quercetin (58,0 pC.) giebt, welche nach Rigaud's Formeln aus dem Quercitrin entstehen, und daß das aus der Rutinsäure erhaltene Quercetin alle Eigenschaften des aus dem Quercitrin dargestellten besitzt. Er betrachtet hiernach Rutinsäure und Quercitrin als identisch, und hebt noch hervor, daß auch mehrere der von Buchner (4) für das Rhamnoxanthin angegebenen Eigenschaften mit denen des Quercitrins übereinstimmen.

Als gepaarte Zuckerverbindungen betrachtet H. Ludwig (5) das Pikrotoxin und das Digitalin von Walz (6), sofern durch Kochen derselben mit verdünnter Salzsäure eine Flüssigkeit erhalten werde, welche Kupferoxydul aus alkalischer Kupferoxydlösung reducirt. Auch das Amygdalin lasse sich so zu blausäurehaltigem Bittermandelöl und Zucker spalten.

Pikrotoxin.  
Digitalin.

Für das aus dem Phloridzin durch Einwirkung von Säuren neben Zucker entstehende *Phloretin* waren, ebenso wie für

Phloridzin :  
Phloretin.

- (1) Ann. Ch. Pharm. LIII, 385; Berzelius' Jahresber. XXV, 504.  
— (2) Jahresber. f. 1851, 561 f. — (3) Jahresber. f. 1853, 535. —  
(4) Jahresber. f. 1853, 536. — (5) Arch. Pharm. [2] LXXXII, 138. —  
(6) Jahresber. f. 1851, 568.

Phloretin. das Phloridzin (1), sehr verschiedene Formeln vorgeschlagen worden. Die von Liebig (2) aufgestellte Formel  $C_{30}H_{15}O_{10}$  wurde später von Roser als die wahrscheinlichste betrachtet, während Strecker dafür die Formel  $C_{30}H_{14}O_{10}$  ableitete (3). Für die erstere Formel sprach sich jetzt Hlasiwetz (4) aus, welcher zur Erforschung der chemischen Natur des Phloretins die Zersetzung desselben durch caustische Alkalien untersuchte. Es entstehen hierbei zwei krystallisirbare Zersetzungsproducte, eine Säure und ein indifferenten Körper, zu deren Darstellung folgendes Verfahren sich als das zweckmäßigste erwies. Phloretin wird in Kalilauge von 1,25 spec. Gew. gelöst (etwa 200 Cubikcentimeter auf 1 Loth Phloretin) und kochend eingedampft bis die Masse dick und breiig geworden ist (bei dem Erhitzen bis zum Schmelzen der Masse würde die Zersetzung weiter gehen), die wiederaufgelöste Masse mit Kohlensäure behandelt, um das Aetzkali in kohlens. Salz zu verwandeln, dann eingedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht. In den alkoholischen Auszug geht das Kalisalz der neuen Säure, während die größte Menge des indifferenten Körpers bei dem kohlens. Kali bleibt. Aus der alkoholischen Lösung wird das Kalisalz durch Zusatz von Aether ausgeschieden (bei dem Eindampfen oder Abdestilliren des Alkohols aus der Lösung würde Bräunung und theilweise Zersetzung eintreten); die unten sich ansammelnde dicke ölige Schichte wird von der überstehenden alkoholisch-ätherischen Flüssigkeit getrennt, mit Wasser verdünnt und von einem Rückhalt an Aether durch Kochen befreit, zur Syrupdicke eingedampft und nach dem Erkalten mit Salzsäure zersetzt; die Flüssigkeit erstarrt dann zu einem Brei von Krystallen der neuen Säure, welche durch Auspressen, Lösen in Al-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 543. — (2) Ann. Ch. Pharm. XXX, 220. — (3) Jahresber. f. 1850, 544. — (4) Wien. Acad. Ber. XVII, 382; J. pr. Chem. LXVII, 105; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 33; Ann. Ch. Pharm. XCVI, 118; Chem. Gaz. 1856, 81.

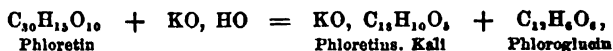
kohol (wobei etwas Chlorkalium zurückbleibt) und wieder- Phloretin  
holtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden. Die  
neue, von Hlasiwetz als *Phloretinsäure* (1) bezeichnete  
Säure krystallisirt aus der wässerigen und der ätherischen  
Lösung leicht in großen Prismen, verändert sich nicht an  
der Luft, reagirt stark sauer und treibt die Kohlensäure  
aus kohlen. Salzen aus; sie verliert bei 100° und bei dem  
Schmelzen Nichts an Gewicht; sie schmilzt bei 128 bis 130°  
zu einer krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. Ihre Zu-  
sammensetzung entsprach der Formel  $C_{16}H_{11}O_6$ . Sie verhält  
sich gegen Reagentien ähnlich wie die Säuren der Flechten;  
sie färbt sich mit Ammoniak an der Luft roth, mit Bleich-  
kalklösung vorübergehend rothbraun, mit Eisenchlorid grün.  
Metallsalze fällen ihre wässrige Lösung nicht, essigs. Blei-  
oxyd und salpeters. Quecksilbersalze ausgenommen. Sie  
bildet neutral reagirende, meist leicht krystallisirende Salze.  
Durch Auflösen der kohlen. Salze von Kali, Natron,  
Magnesia, Baryt und Zinkoxyd und Krystallisirenlassen  
wurden die phloretins. Salze dieser Basen dargestellt (am  
schönsten krystallisiren das Baryt- und das Zinksalz), durch  
Fällen des Natronsalzes mit salpeters. Silberoxyd das Silber-  
salz; die bei 100° getrockneten Salze haben die Zusammen-  
setzung  $RO, C_{16}H_{10}O_6$ .

Der neben der Phloretinsäure bei der Zersetzung des  
Phloretins durch ätzende Alkalien sich bildende indifferente  
Körper, welchen Hlasiwetz als *Phloroglucin* bezeichnet,  
wird in der Art erhalten, daß man den nach dem Aus-  
ziehen des rohen phloretins. Kalis mittelst Alkohol blei-  
benden Rückstand, in welchem sich das Phloroglucin mit  
kohlen. Kali findet, in Wasser löst, die Lösung mit ver-  
dünnter Schwefelsäure bis zu deutlich saurer Reaction ver-  
setzt, dann die Flüssigkeit sammt dem ausgeschiedenen schwe-

(1) Stas (Ann. Ch. Pharm. XXX, 205; Berzelius' Jahresber. XIX, 536) nannte *Phloretinsäure* die bei Einwirkung von Salpetersäure auf Phloridzin und Phloretin sich bildende Säure.

**Phloretin.** fels. Kali auf dem Wasserbad zur Trockne eindampft, und den Rückstand mit starkem Alkohol oder mit Aether versetztem Alkohol auskocht (1), aus dem Auszug das Lösungsmittel abdestillirt, den Rückstand in Wasser löst und diese Lösung zur Krystallisation bringt. Das so dargestellte Phloroglucin schmeckt intensiv süß; es hat die größte Aehnlichkeit mit Orcin, z. B. im Verhalten gegen Lösungsmittel, Metallsalze, Alkalien, Ammoniak, Bleichkalk u. a., und läßt sich eben so schwer reinigen und farblos erhalten wie das Orcin. Es krystallisirt in rhombischen Formen; die Krystalle verwitern in der Wärme. Bei 100° kann es ohne Zersetzung getrocknet werden, aber bei etwas höherer Temperatur zeigt es Färbung; es schmilzt erst bei etwa 220° (die geschmolzene Masse erstarrt krystallinisch) und sublimirt bei stärkerem Erhitzen theilweise. Dem aus Wasser krystallisirten Phloroglucin giebt Hlasiwetz nach seinen Analysen die Formel  $C_{12}H_{10}O_{10}$ , dem getrockneten oder aus Aether krystallisirten  $C_{12}H_6O_6$ ; einem Brom-Substitutionsproduct, welches sich bei allmählichem Zusatz von Brom zu einer ziemlich concentrirten Lösung von Phloroglucin in prismatischen Krystallen ausscheidet,  $C_{12}H_3Br_3O_6$  (nach dem Trocknen bei 100°; lufttrocken enthält es noch 6 Aeq. Wasser); der Bleiverbindung, welche durch Fällen einer Lösung von Phloroglucin mit basisch-essigs. Bleioxyd, rasches Auswaschen, Auspressen, Trocknen im leeren Raum und dann bei 100° erhalten wurde,  $C_{12}H_4O_6 + 4 PbO$ .

Bei Einwirkung ätzender Alkalien auf Phloretin bilden sich außer Phloretinsäure und Phloroglucin keine anderen Producte; Hlasiwetz giebt für die Zersetzung die Gleichung:



(1) Das reine Phloroglucin löst sich leicht in Alkohol, das mit kohlens. Alkalien verbundene nicht.

und vergleicht diese Zersetzung mit der einer zusammengesetzten Aetherart durch Alkalien. Er bespricht noch die Aehnlichkeiten, welche das Phloretin und seine Spaltungsproducte mit Bestandtheilen von Flechten und Zersetzungsproducten derselben zeigen. Phloretin.

---

Nach einer Mittheilung Chevreul's (1) wurde die von Huber vor längerer Zeit gemachte Wahrnehmung, daß eine geringe Menge Terpentinöldampf in einem eingeschlossenen Raum das Keimen von Samenkörnern verhindert und Körner, die schon gekeimt haben, tödtet, bestätigt gefunden. — Gladstone (2) hat zur Entscheidung der Frage, ob Kohlensäuregehalt der Luft direct oder nur indirect (durch Schwämerung des Sauerstoffgehaltes) das Keimen verhindere, versucht, Samenkörner in einer Atmosphäre keimen zu lassen, welche statt des Stickstoffgehaltes der gewöhnlichen Luft Kohlensäure enthielt; die Körner faulten ohne zu keimen. Er hat auch seine Versuche über die Einwirkung der verschiedenen Lichtstrahlen auf das Keimen und die Entwicklung von Pflanzen (3) fortgesetzt, ohne indeß zu bestimmten Resultaten zu kommen. Pflanzen-  
chemie.  
Keimen.

Hellriegel (4) hat die chemischen Vorgänge bei dem Keimen der ölgebenden Samen untersucht. Er wählte zu dieser Untersuchung die Samen des Winterrapses, für welche er vor dem Keimen und in den verschiedenen Perioden desselben die näheren organischen Bestandtheile und die Elementarzusammensetzung zu bestimmen suchte; auch die während des Keimens sich gasförmig ausscheidenden Producte wurden untersucht. Wir können hier nicht auf die einzelnen Zahlenresultate eingehen, sondern nur die Schlusfolgerungen angeben, zu welchen Hellriegel ge-

(1) An dem S. 705 angef. Ort. — (2) Chem. Gaz. 1855, 420. —  
(3) Vgl. Jahresber. f. 1854, 641. — (4) J. pr. Chem. LXIV, 94; die  
Resultate auch Pharm. Centr. 1855, 216.



**Keimen.** langt. Bei dem Keimen löse das eingesaugte Wasser das Eiweiß und die übrigen löslichen Bestandtheile. Das Eiweiß zersetze sich und zwar wahrscheinlich so, daß es sich zum Theil in eine unlösliche Modification umwandle, zum Theil mit dem Oele in Verbindung trete. Dadurch bedingt trete eine starke Oxydation des fetten Oeles ein, während der vorhandene Rohrzucker in Krümelzucker übergehe, sich weiter zu Pflanzenfaser umbilde und zum Aufbau der neuen Zellen der Radicula verwendet werde. Das Würzelchen sprengte seine Samenschale und damit beginne eine stetige und gleichförmige Zersetzung des Oels; dasselbe gebe auf der einen Seite fortwährend einen Theil seines Kohlenstoffes und Wasserstoffes als Kohlensäure und Wasser ab und liefere durch diese langsame Oxydation dem Keime die nöthige Wärme, auf der anderen Seite nehme es Sauerstoff in seine Verbindung auf; unter dem Einfluß dieser beiden Thätigkeiten werde das Oel zu einem sauerstoffreichen Körper, wahrscheinlich einem Bitterstoff, aus welchem dann wieder durch Spaltung neuer Krümelzucker entstehen könne. Die Pectose scheine zu einem kleinen Theile löslich zu werden, und könne dann wahrscheinlich, wenigstens später, zur Zellenbildung verwendet werden. Stickstoff entweiche während des Keimens nicht; Kohlensäure und Wasser seien die einzigen gasförmigen Producte, welche gebildet werden.

**Assimilation  
des Stick-  
stoffs.**

In dem vorhergehenden Jahresbericht, S. 643 ff. wurden Untersuchungen von Boussingault besprochen, nach welchen, der hauptsächlich, von Ville (1) vertheidigten Ansicht entgegen, der freie Stickstoff der Atmosphäre bei der Entwicklung der Pflanzen niemals von diesen assimilirt werde; wenn auch die gewöhnliche atmosphärische Luft den Pflanzen Spuren von assimilirbaren stickstoffhaltigen Substanzen darbieten könne, sei doch namentlich in dem Boden oder vielmehr in dem dem Boden zugeführten Dünger

(1) Jahresber. f. 1850, 550; f. 1852, 672; f. 1854, 646.

und in dem Ammoniakgehalt des durch Regen, Nebel und Thau zugeführten Wassers die Quelle des Stickstoffs, welchen die Pflanzen assimiliren, zu suchen (1).

Assimilation  
des Stick-  
stoffs.

Zu einem entgegengesetzten Resultate als Boussingault kam indessen die Commission, welche die Pariser Academie zur Prüfung der Untersuchungen von Ville niedergesetzt hatte. Der Letztere stellte neue Versuche unter Mitwirkung dieser Commission an, und Chevreul (2) hat über die Resultate derselben berichtet. Die Versuche wurden nach einem ähnlichen Verfahren ausgeführt, wie es auch von Boussingault (3) angewendet worden war. In einem luftdicht abgeschlossenen, aus Glas construirten Raume liefs man in ammoniakfreiem Boden (ausgeglühtem Sand, welchem Asche von Kressensamen zugesetzt war) Kresse keimen und wachsen; der Boden wurde mit destillirtem Wasser feucht gehalten, dessen sehr geringer Ammoniakgehalt bestimmt wurde. Die Luft in dem abge-

(1) Dieser Ansicht Boussingault's ist auch A. Petzholdt (J. pr. Chem. LXV, 101) beigetreten, welcher geradezu das Ammoniak als das den Pflanzen den Stickstoff liefernde Nahrungsmittel betrachtet. Er hat zur weiteren Begründung dieser Ansicht Versuche mitgetheilt, welche Chlebowarow unter seiner Leitung angestellt hat, wonach bei Gerstenpflanzen das Begießen mit kohlen-s. Ammoniak enthaltendem Wasser und namentlich die Schwängerung der umgebenden Luft mit kohlen-s. oder freiem Ammoniak eine Vermehrung des relativen Stickstoffgehalts in den geernteten Pflanzen (dem Stroh sowohl als den Körnern) bewirke. Uebrigens wurde bei diesen Versuchen, wenn die Pflanzen in gewöhnlicher atmosphärischer Luft (welcher keine ammoniakalischen Dämpfe zugeführt wurden) vor Regen geschützt wuchsen, ein namentlich im Verhältnisse zu den von Boussingault unter gleichen Umständen erhaltenen Resultaten (Jahresber. f. 1854, 648) ungemein großer Ueberschuß von Stickstoff in der Ernte im Vergleich zu dem Stickstoffgehalt der Samen gefunden; die in Boden, welcher von organischen Substanzen frei war und mit destillirtem Wasser begossen wurde, gewachsenen Gerstenpflanzen enthielten nach Petzholdt's Angaben 7- bis 20 mal so viel Stickstoff, als die zu ihrer Hervorbringung ausgesäeten Samenkörner. — (2) Compt. rend. XLI, 757; im Ausz. Arch. ph. nat. XXX, 805. — (3) Jahresber. f. 1854, 647.

Assimilation  
des Stick-  
stoffs.

geschlossenen Raum wurde mittelst eines mit dem letzteren verbundenen Aspirators öfters erneuert; die zutretende Luft wurde durch Waschen mit concentrirter Schwefelsäure und Ueberleiten über mit Schwefelsäure benetzten Bimsstein von Ammoniak befreit, dann noch mit einer Lösung von kohlens. Natron gewaschen und mit 2 Volumprocenten Kohlensäure gemischt. Das Gewicht des ausgesäeten Kresse-samens war bestimmt und der Stickstoffgehalt desselben aus vergleichenden Versuchen bekannt; nach vollständiger Entwicklung der Pflanzen wurde ihr Gewicht bestimmt (es betrug nach dem Trocknen im leeren Raum das 7- bis 49fache von dem des Samens) und ihr Stickstoffgehalt ermittelt. Letzterer betrug im Allgemeinen mehr, als die Menge Stickstoff, welche durch den Samen und den Ammoniakgehalt des zum Begießen angewendeten Wassers geliefert werden konnte. Die Bestimmungen, wieviel Stickstoff in diesem Wasser den Pflanzen zugeführt wurde, blieben allerdings etwas unsicher, aber die Commission glaubte aussprechen zu können, das Resultat der Versuche stehe im Einklang mit den von Ville aus seinen früheren Untersuchungen gezogenen Schlusfolgerungen, daß nämlich der freie Stickstoff der atmosphärischen Luft von den Pflanzen assimilirt werde.

Daß der Stickstoff aus salpeters. Salzen durch Pflanzen assimilirt werden könne, war durch die günstigen Erfolge, die bei Anwendung von salpeters. Natron als Düngemittel erzielt wurden, angezeigt. Liebig (1) betrachtete es 1843 als wahrscheinlich, daß der Stickstoff der Salpetersäure ähnlich wie der Kohlenstoff der Kohlensäure und der Schwefel der Schwefelsäure zu einem Bestandtheil des Pflanzenorganismus werden könne. Salm-Horstmar war in seinen früher (2) erwähnten Untersuchungen über die Ernährung der Haferpflanze zu dem Schlufs gekommen, sal-

(1) Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie, 5. Aufl., 308. — (2) Jahresber. f. 1851, 705.

peters. Alkalien können für die Entwicklung der Pflanzen das Ammoniak ersetzen. Kuhlmann (1) war geneigt, bei der Wirkung der salpeters. Salze auf die Pflanzen eine vorherige Umwandlung der Salpetersäure zu Ammoniak durch den desoxydirenden Einfluß faulender organischer Substanzen anzunehmen; Wilson (2) sprach sich dafür aus, daß der durch Reduction der Salpetersäure frei werdende Stickstoff von den Pflanzen assimiliert werde. — Bous-singault (3) hat jetzt Untersuchungen über die Einwirkung salpeters. Salze auf die Pflanzenentwicklung mitgeteilt, von welchen wir hier nur die allgemeineren Resultate anführen können. Bei Versuchen, die er mit Sonnenblumen anstellte, welche er in einem von organischer Substanz und Ammoniak freien Boden unter wiederholtem Zusatz kleiner Mengen von salpeters. Kali wachsen liefs, kam er zu den Resultaten, daß der Stickstoff des salpeters. Salzes durch die Pflanze assimiliert werde, daß für jedes Aequivalent assimilierten Stickstoffs die Sonnenblume auch ein Aequivalent Kali in ihrem Organismus fixire, daß fast die ganze Menge des nicht absorbirten salpeters. Salzes noch in dem Boden enthalten sei, und daß die von Beginn der Vegetation an sich zeigende günstige Einwirkung des salpeters. Salzes statt finde, wenn auch keine faulende organische Substanz in dem Boden enthalten sei. Die Pflanzen, welche unter dem Einfluß von salpeters. Kali sich entwickelten, wuchsen rascher, erreichten beträchtlichere Höhe und größeres Gewicht und ergaben eine beträchtlichere Stickstoffassimilation, als solche, die man ohne Zusatz jenes Salzes sich entwickeln liefs. Aehnliche Resultate ergaben sich bei Versuchen, bei welchen Boussingault Kresse mit oder ohne Zusatz von salpeters. Natron wachsen liefs. Er ist der Ansicht, daß salpeters.

Assimilation  
des Stick-  
stoffs.

(1) *Expériences chimiques et agronomiques*, 62. 97. 103. — (2) *Jahresber. f. 1853*, 560. — (3) *Ann. ch. phys.* [8] XLVI, 5; *Compt. rend. XLI*, 845; *Annales des sciences naturelles* [4], Botanique, IV, 32; *Dingl. pol. J.* CXL, 140; *Pharm. Centr.* 1855, 901.

Assimilation  
des Stick-  
stoffs.

Salze auf die Vegetation eben so rasch und vielleicht noch energischer wirken, als Ammoniaksalze.

Auch Ville (1) fand, daß salpeters. Kali die Pflanzenentwicklung sehr begünstigt, mehr noch als Chlorammonium, und daß der Stickstoff der Salpetersäure von den Pflanzen assimiliert wird. Bei einem Versuch, wo 60 Kressensamenkörner (0,004 Grm. Stickstoff enthaltend) in ein Gemenge von geglühtem Sand und etwas Kressenasche unter Zusatz von 0,2 Grm. salpeters. Kali (0,027 Stickstoff enthaltend) gesät wurden, enthielten die entwickelten Pflanzen 0,028 Grm. Stickstoff; in dem Boden war dann keine Spur salpeters. Salz mehr nachzuweisen.

Boussingault (2) erörtert, daß der Stickstoff der Luft, wenn er vorher durch ozonisirten Sauerstoff zu Salpetersäure geworden ist (3), wesentlich zur Entwicklung der Pflanzen beitragen kann. Auch Cloëz (4) ist der Ansicht, daß der Stickstoff der Pflanzen hauptsächlich aus salpeters. Salzen stamme, welche durch die Einwirkung poröser Substanzen auf den Stickstoff der Atmosphäre gebildet werden (5). Ebenso kommt Harting (6), welcher gemeinschaftlich mit Gunning Untersuchungen über die Assimilation des Stickstoffs der Luft durch die Pflanzen angestellt hat, zu der Schlussfolgerung, der Stickstoff der Atmosphäre trage nicht direct zur Ernährung der Pflanzen bei, sondern nur insofern er in dem Boden Ammoniaksalze und salpeters. Salze bilde, welche dann durch die Pflanzen absorbiert werden. Ville (7) glaubt indeß, daß seine bisherigen Untersuchungen gegen die Deutung sprechen, der Stickstoff der Luft werde nur nach vorgängiger Umwandlung zu Salpetersäure von den Pflanzen assimiliert.

Nach Bineau (8) vermindert sich der Ammoniakgehalt von Wasser, welches eine kleine Menge dieser Base ent-

(1) Compt. rend. XLI, 940. — (2) In der S. 707 angef. Abhandl. — (3) Vgl. S. 318 dieses Berichts. — (4) Compt. rend. XLI, 985; Instit. 1855, 417. — (5) Vgl. S. 318. — (6) Compt. rend. XLI, 942. — (7) In der unter (1) angef. Abhandl. — (8) Ann. ch. phys. [3] XLVI, 60.

hält, allmählig, wenn sich darin Conferven ausbilden (1). Aus Flüssigkeiten, welche neben etwas Chlorammonium auch etwas salpeters. Kalk oder welche salpeters. Ammoniak enthielten, wurde bei der Ausbildung von Conferven in ihnen ausser dem Ammoniak auch die Salpetersäure allmählig entfernt.

H. S. Johnson hat verschiedene Pflanzenaschen, Bodenarten und Gewässer aus Bayern untersucht, und Sendtner an die bei diesen und bei von ihm selbst ausgeführten Analysen erhaltenen Resultate Betrachtungen darüber geknüpft, welche Beziehungen zwischen dem Vorkommen von Pflanzen und den Bodenverhältnissen stattfinden (2).

Einfluss des Bodens auf Pflanzentwicklung.

Von Gewässern des bayerischen Waldes, dessen Boden durch Gneiß und Granit gebildet und dessen Vegetation äusserst einförmig ist, untersuchte Johnson das Wasser des *Regens* (unmittelbar unter der Vereinigung des grossen und des kleinen Regens bei Zwiesel), das Wasser der *Ilz* (oberhalb Hals bei Passau; das Wasser dieser beiden Flüsse hatte bis dahin, wo es geschöpft wurde, nur Gneiß und Granit berührt) und das Wasser des 3345' hoch gelegenen *Rachelsee's*. Es wurden gefunden :

	Regenflufs		Ilz		Rachelsee	
	In 1000 Grm.	Proc. d. fest. Stoffe	In 1000 Grm.	Proc. d. fest. Stoffe	In 1000 Grm.	Proc. d. fest. Stoffe
Chlornatrium . . . .	0,0025	3,07	0,0059	6,52	0,0015	2,14
Natron . . . . .	0,0058	7,13	0,0043	7,75	0,0061	8,73
Kali . . . . .	0,0096	11,80	0,0058	6,41	0,0123	17,59
Kalk . . . . .	0,0154	18,94	0,0092	10,17	0,0010	1,43
Magnesia . . . . .	0,0026	3,19	0,0029	3,21	—	—
Eisenoxyd . . . . .	0,0009	1,10	0,0027	2,97	0,0012	1,72
Schwefelsäure . . . .	0,0020	2,46	—	—	—	—
Phosphorsäure . . . .	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Kieselerde . . . . .	0,0072	8,90	0,0095	10,50	0,0025	3,58
Unlösliche Substanz, Sand	0,0018	2,21	0,0052	8,75	0,0012	1,72
Organ. Materie, Kohlensäure	0,0385	41,20	0,0450	49,72	0,0441	63,09
Gesammtmenge des festen Rückstands . . . .	0,0813	100,00	0,0905	100,00	0,0699	100,00
Gesammtmenge der unorgan. Bestandtheile . . . .	0,0478		0,0455		0,0258	

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 649. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCV, 226; im Auss. Pharm. Centr. 1855, 642.

Einfluss des  
Bodens auf  
Pflanzen-  
entwicklung.

Sendtner hebt hervor, dass sämtliche Gewässer des bayerischen Waldes durch große Armuth an Kalk ausgezeichnet sind und verweist hinsichtlich des Einklangs der Beschaffenheit der Flora mit diesem Umstand auf eine frühere Abhandlung (1). Die allen diesen Gewässern eigenthümliche schwarzbraune Farbe erklärt er aus dem Reichtum derselben an Alkalien, welche die Humussäuren des Bodens in Lösung bringen; die Armuth des Rachelsee's an Thieren rührt nach ihm hauptsächlich von der unzureichenden Menge an Mineralsubstanzen in diesem Wasser her.

In einem sehr unfruchtbaren, aus Fragmenten von Tripelsandstein bestehenden Boden vom Egidi- oder Mühlenberg bei Schwandorf in der Oberpfalz fand Johnson außer unlöslichen Silicaten 0,535 Wasser, 1,850 organische Substanz, 0,016 Kieselerde, 1,640 Eisenoxyd und Thonerde, 0,096 Kalk, Spuren von Magnesia, Kohlensäure, Phosphorsäure und Chlor, keine Alkalien; die Ursache der Unfruchtbarkeit liegt in dem Mangel an löslichen Mineralstoffen.

Weitere Angaben betreffen *Pinus Pumilio* Hänke und *Pinus Mughus* Scop. Die erstere wächst auf Granit- und Gneisboden, auch auf Hochmooren, die auf Thon oder Thonmergel ruhen, immer aber auf kalkarmem Boden; die letztere wächst auf Kalk- und Dolomitgebirgen, auch auf kieselreichem Boden, jedoch nur, wenn dieser zugleich kalkreich ist. Johnson untersuchte die Asche: *A* von *Pinus Pumilio* vom Gipfel des bayerischen Pleckensteins, auf dem s. g. Dreisesselgebirge, wo Stockgranit die Unterlage bildet; *B* von *Pinus Pumilio* vom Jauchenmoor bei Oberstdorf in den Algäuer Alpen, auf Thonmergel; *C* von *Pinus Mughus* vom Dolomit des Himmelschrofen bei Oberstdorf. 100 Th. Asche enthielten, nach Abzug von Kohle und Sand:

(1) Regensburger botanische Zeitung 1854, 500 ff.

	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PO <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	KO	KCl	NaO	NaCl	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Einfluss des Bodens auf Pflanzenentwicklung.
A	43,86	12,25	2,58	11,95	3,34	21,22	—	0,90	0,26	2,33	1,81	
B	55,42	11,12	2,56	5,68	2,28	22,94						
C	41,08	13,94	1,39	7,46	4,61	31,52						

Von dem Boden, auf welchem A gewachsen war, ergab 1 der Untergrund, etwa 2 Fuß tief, nach zwei mit verschiedenen Mengen angestellten Analysen, 2 die untere, 3 die oberste Schichte der Krume lufttrocken :

	1		2	3
Organische Substanz u. Wasser	5,790	5,695	51,55	89,17 pC.
und 100 Th. der geglühten Substanz :				
Silicate und Kieselerde	97,988	98,532	95,575	86,062
Thonerde u. wenig Eisenoxyd	1,313	1,409	3,210	8,254
Kalk	0,036	0,040	0,124	2,756
Magnesia	0,036	0,092	0,051	0,928
Alkalien (nicht gesucht)	?	?	?	?
	100,073	99,323	98,960	98,000

Der lufttrockene Dolomit vom Himmelschrofen ergab bei schwachem Glühen 6,271 pC. Gewichtsverlust, und die schwach geglühte Substanz enthält :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mit Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO, CO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	KO	NaO	Summe
0,278	12,676	66,371	18,253	0,142	0,239	97,959

*Pinus Pumilio* und *Pinus Mughus*, auf sehr verschiedenem Boden gewachsen, enthalten beide nahezu die gleichen Mengen Alkalien und alkalische Erden und nahezu auch gleichviel Kieselerde. Es zeigt sich, daß die Asche der auf kalkarmem Boden gewachsenen *P. Pumilio* mehr Kalk enthält, als die Asche der auf Dolomit gewachsenen *P. Mughus*, und daß dieser an Kieselsäure und Alkalien arme Dolomit der *P. Mughus* mehr von diesen Bestandtheilen abgab, als der daran so reiche Granit und das Torfmoor der *P. Pumilio*. Bei Pflanzen einer und derselben Art, wie *P. Pumilio*, steht nach Sendtner's Ansicht die Kalkmenge allerdings im geraden Verhältniß zu der im Boden enthaltenen, aber bei verschiedenen Arten von Pflanzen zeigt sich ein ganz verschiedenes Verhalten. Daß *P. Pumilio*, deren Asche reicher an Kalk ist, doch nur auf kalkarmem Boden vorkommt, vergleicht Sendtner dem Vorkommen der Perlmuscheln, die sich auch nur in Ge-



Einfluß des  
Bodens auf  
Pflanzenent-  
wicklung.

wässern mit einem gewissen Kalkgehalt, nicht in daran reicheren, finden. Er stellt als Muthmaßung die Erklärung auf, daß Organismen, die Kalk begierig aufnehmen, da nicht mehr vorkommen, wo der Boden (oder das Wasser) ihnen mehr als die erforderliche und zuträgliche Menge dieses Stoffes darbietet.

*Alnus incana* D. C., welche gewöhnlich als eine Pflanze des Kalkbodens betrachtet wird, wächst auch manchmal in kalkarmem Boden. Von einem solchen bei Zwiesel gewachsenen Baum (der Boden enthielt im Untergrund nach dem Glühen 0,117, in der oberen Schichte 0,186 pC. Kalk) hat Johnson die Analyse der Asche ausgeführt, welche (nach Abzug von Kohlensäure, Kohle und Sand) ergab :

CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PO <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	KO	KCl	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>
35,53	12,69	1,82	13,58	2,99	27,57	0,99	2,25	2,58

E. Harms (1) untersuchte die Asche von *Aster Tripolium* L. und von *Chenopodium maritimum* L., sowie die Bodenarten, auf welchen die (gegen Ende September gesammelten) Pflanzen gewachsen waren. Bei der Untersuchung der Aschen erhielt er folgende Resultate (wie die Pflanzentheile, die zur Bestimmung des Aschengehalts verwendet wurden, getrocknet waren, ist nicht angegeben) :

	Aster Tripolium				Chenopodium mar.	
	Wurzel- blätter	Stengel	Stengel- blätter	Blüthen	Blüthen u. jüngste Triebe	Stengel
Aschenprocente	14,94	8,66	16,22	9,41	31,86	24,27
Kohle und Sand	2,86	2,53	1,27	7,93	6,63	6,92
Kohlensäure .	3,45	3,26	4,22	3,73	0,92	0,85
Chlornatrium .	65,51	68,49	60,18	80,80	71,86	76,91
Chlorkalium .	3,67	14,08	—	—	—	—
Natron .	—	—	14,00	1,86	2,30	5,01
Kali .	13,62	2,53	6,15	25,41	4,89	3,13
Kalk .	5,04	4,45	4,83	7,19	4,23	4,87
Magnesia .	2,19	2,22	1,67	5,67	6,59	1,97
Phosphors. Eisen- oxyd .	1,14	2,12	2,34	4,06	4,26 *)	2,47 *)
Manganoxidoxydul	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Schwefelsäure .	2,69	1,80	4,18	10,49	3,02	3,33
Phosphorsäure .	2,04	0,59	1,70	10,80	—	—
Kieselerde .	0,65	0,46	0,77	0,99	2,43	1,96

\*) und Eisenoxyd.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 247; Pharm. Centr. 1855, 405; J. pr. Chem. LXV, 510.

Die Bodenarten gehören dem s. g. Stollhammer Groden oder Aufsendeiche an, einem Theil des von dem Jahder Meerbusen abgesetzten Landstrichs. I, worauf *Aster Tripodium* gewachsen, hatte das spec. Gew. 2,56 und enthielt 75,67 pC. Wasser; II, worauf *Chenopodium maritimum* gewachsen, hatte das spec. Gew. 2,68 und enthielt 68,65 pC. Wasser. Die bei 100° getrockneten Bodenarten ergaben in 1000 Theilen (das unten aufgeführte Wasser entwich bei 200 bis 250°; Hum. bedeutet Huminkörper, *a* sind in Wasser lösliche, *b* in verdünnter Salzsäure lösliche, *c* durch concentrirte Schwefelsäure aufschließbare Bestandtheile):

	I	II		I	II		I	II
Wasser	13,16	12,45	CO <sub>2</sub>	35,167	23,79	SiO <sub>2</sub>	225,709	238,064
Hum.	1,7	1,56	NaO	3,168	2,885	KO	11,146	10,587
NaCl	6,699	10,918	KO	2,015	1,329	NaO	4,936	4,494
NaO	1,311	0,981	CaO	56,776	42,596	CaO	5,255	4,946
a KO	0,159	0,094	MgO	3,775	2,885	c MgO	15,128	9,677
CaO	0,788	0,364	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,694	2,892	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85,872	78,279
MgO	0,485	0,811	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,632	17,768	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54,936	47,812
SO <sub>2</sub>	1,488	1,474	SO <sub>2</sub>	2,327	2,164	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	—
SiO <sub>2</sub>	0,581	0,125	PO <sub>3</sub>	0,327	0,417		402,982	368,309
	13,011	15,827	SiO <sub>2</sub>	3,063	2,316	Sand etc.	428,115	488,129
			Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	—			
				105,772	74,697			

Hlasiwetz (1) hat die Wurzel der *Ononis spinosa* untersucht. Er fand in derselben aufser den allen Pflanzen gemeinsamen Hauptbestandtheilen zwei krystallisirbare Substanzen, einen dem Glycyrrhizin verwandten Körper und Citronsäure. — Die eine krystallisirbare Substanz war bereits von Reinsch (2) erhalten und als *Ononin* bezeichnet worden. Um das Ononin rein darzustellen, kocht Hlasiwetz die Wurzel 1 Stunde lang mit Wasser, fällt das Decoct mit schwach überschüssigem einfach - essigs. Bleioxyd, filtrirt von dem schmutzig-lichtbraunen (eine gerb-

(1) Wien. Acad. Ber. XV, 142; J. pr. Chem. LXV, 419; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 449. 470; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 544; Chem. Gaz. 1855, 321. 342; Ann. ch. phys. [3] XLVI, 374. — (2) Repert. Pharm. [2] XXVI, 12; XXVIII, 18.

Wurzel der  
*Ononis spinosa*.

säureartige Substanz, einen glycyrrhizinartigen Körper, eine kleine Menge Citronsäure und stickstoffhaltige Substanzen einschliessenden) Niederschlag ab, behandelt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, sammelt das Schwefelblei, mit welchem das Ononin sich niederschlägt, und zieht es nach dem Auswaschen und möglichst raschem Trocknen in gelinder Wärme mit starkem Alkohol aus; aus dem durch Abdestilliren des Alkohols concentrirten Auszug scheidet sich zuerst etwas Schwefel und dann Ononin in gelben warzigen Massen aus, welches durch Waschen mit kaltem Alkohol und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle gereinigt wird. Einen Theil seiner Versuche stellte Hlasiwetz mit Ononin dar, welches von H. Trommsdorff durch Ausziehen der trockenen Wurzel mit Weingeist, Abdestilliren des Weingeists aus dem Auszug, wiederholtes Behandeln des Rückstandes mit warmem Wasser, Lösen des hierbei ungelöst Bleibenden in Weingeist, Kochen dieser Lösung mit Bleioxyd, Filtriren und Umkrystallisiren des aus diesem Filtrat nach dem Concentriren und Erkalten ausgeschiedenen Ononins dargestellt war. — Das reine Ononin ist farblos und besteht aus Nadeln und Blättchen, löst sich nicht in kaltem, sehr wenig in siedendem Wasser, nicht in Aether, langsam in siedendem Alkohol; es ist geruch- und geschmacklos. Es schmilzt bei etwa 235°, erleidet aber schon vorher Bräunung und theilweise Zersetzung. Es löst sich in Schwefelsäure zu rothgelber, nach einiger Zeit kirschroth werdender Lösung; mit Schwefelsäure übergossen zeigt es auf Zusatz von etwas Braunstein carminrothe Färbung. Durch kochende Salpetersäure wird es gelöst und es bildet sich Oxalsäure. In Salzsäure löst es sich bei dem Kochen unter Zersetzung. Auch in Kalilauge und leichter noch in Barytwasser löst es sich bei dem Sieden, aber nicht in wässrigem Ammoniak. Seine alkoholische Lösung giebt mit Metallsalzen keine Niederschläge, mit Ausnahme des basisch-essigs. Bleioxyds, welches weisse Flocken fällt; mit Eisenchlorid giebt es keine Färbung.

Dem Ononin (es verliert bei 100° Nichts an Gewicht) giebt Hlasiwetz nach seinen Analysen und mit Berücksichtigung der Zersetzungsproducte die Formel  $C_{62}H_{34}O_{27}$ .

Wurzel der  
*Ononis spinosa*.

Das Ononin löst sich bei dem Kochen mit Barytwasser unter Zersetzung zu Ameisensäure und einer als *Onospin* bezeichneten Substanz. Wird die Flüssigkeit mittelst Kohlensäure gefällt, filtrirt und der Niederschlag nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser wiederholt mit Wasser ausgekocht, so scheidet sich aus dieser siedendheiß filtrirten Flüssigkeit das Onospin in kleinen schuppigen Krystallen ab. Durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt bildet es eine weißse verfilzte krystallinische Masse. Es löst sich leicht in Weingeist, nicht in Aether; es löst sich in Alkalien und wird durch Säuren wieder abgeschieden; mit Schwefelsäure und etwas Braunstein giebt es dunkel-carminrothe Färbung. In wässriger oder weingeistiger Lösung giebt es mit Eisenchlorid dunkel-kirschrothe Färbung. Durch Salpetersäure wird es unter Bildung von Oxalsäure zersetzt. Bei dem Erhitzen in einer Röhre sublimirt es nur zum kleinsten Theil; es schmilzt bei 162° (es erstarrt dann amorph) und kann auf 200° ohne Zersetzung erhitzt werden. Dem bei 100° getrockneten Onospin giebt Hlasiwetz die Formel  $C_{60}H_{34}O_{25}$ . — Durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure wird es bei dem Erhitzen zu Zucker und einem als *Ononetin* bezeichneten Körper zersetzt. Wird das Onospin in dem 10fachen Gewicht Wasser bis zur Lösung erhitzt und mäßig verdünnte Schwefelsäure zugetropft, bis eine schwache Trübung dauernd bleibt, so scheiden sich bei fortwährendem Erwärmen bis nahe zum Sieden bald ölige Tröpfchen aus, die sich zu einer bei dem Erkalten krystallinisch erstarrenden Schichte sammeln; das so erhaltene Ononetin wird durch Umkrystallisiren aus starkem Alkohol gereinigt. Die von dem Ononetin getrennte Flüssigkeit giebt nach Entfernung der Schwefelsäure mittelst kohlens. Bleioxyds einen süßen, gährungs- und krystallisationsfähigen Syrup, welcher die Zuckerreactionen zeigt.

Wurzel der  
Ononis spi-  
nosa.

Das Ononetin krystallisirt in strahlig vereinigten Prismen, ist in Wasser schwer, in warmem Aether etwas, in Alkohol leicht löslich, löst sich leicht in Alkalien (die ammoniakalische Lösung wird an der Luft allmählig dunkelgrün und giebt dann mit Säuren versetzt einen dunkelrothen harzigen Niederschlag); auch es giebt mit Schwefelsäure und Braunstein intensive rothe und mit Eisenchlorid kirschrothe Färbung. Das bei 100° getrocknete Ononetin betrachtet Hlasiwetz als  $C_{48}H_{22}O_{13}$ . Die Beziehungen des Ononins zu den aus ihm sich ableitenden Substanzen stellt Hlasiwetz dar durch die Gleichung :



Aus 100 Th. Onospin erhielt er, indem er die gebildete Menge Zucker mittelst der Fehling'schen alkalischen Kupferoxydlösung titirte, 29,4 bis 30,2 Th. Zucker, und 60 bis 65 Th. Ononetin. Er betrachtet das Ononin als eine dem Populin (S. 687 ff.) analoge Substanz.

Das Ononin löst sich in heisser Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, und bei fortgesetztem Sieden scheidet sich eine blaufviolette krystallinische Substanz aus, welche Hlasiwetz als *Formonetin* bezeichnet; die davon getrennte Flüssigkeit enthält Zucker. Das Formonetin wird durch Umkrystallisiren aus starkem Alkohol oder durch Lösen in Ammoniak und theilweises Ausfällen mit Salzsäure (die färbende Beimengung bleibt dann gelöst) gereinigt; es ist dann rein weiß. Es scheidet sich aus der heissen alkoholischen Lösung in kleinen Krystallen ab; in Wasser und in Aether ist es fast unlöslich, mit Metallsalzen giebt es keine Fällung und mit Eisenchlorid keine Färbung; durch fixe Alkalien wird es gelöst und bei dem Kochen zersetzt; mit Schwefelsäure und Braunstein giebt es violette Färbung. Durch Kochen mit Barytwasser wird es zu Ononetin und Ameisensäure zersetzt. Hlasiwetz betrachtet das Formonetin als  $C_{30}H_{20}O_{13}$  und erklärt seine Bildung aus

Ononin nach der Gleichung  $C_{62}H_{34}O_{37} = C_{50}H_{20}O_{13} +$  Wurzel der Ononis spinosa.  
 $C_{12}H_{12}O_{12} + 2 HO$ , seine Zersetzung zu Ameisensäure und  
 Ononetin nach der Gleichung  $C_{50}H_{20}O_{13} + 4 HO = C_2H_2O_4$   
 $+ C_{48}H_{18}O_{13}$ .

Die Wurzel von *Ononis spinosa* enthält außer dem Ononin noch eine krystallisirbare Substanz, welche Hlasiwetz als *Onocerin* bezeichnet. Wird die Wurzel mit Weingeist ausgekocht und das Decoct zu dünner Syrupconsistenz concentrirt, so scheiden sich aus ihm nach tagelangem Stehen stark gefärbte Krystalle aus, welche durch Auspressen, Waschen mit kaltem Alkohol und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle rein erhalten werden. Das so dargestellte Onocerin bildet verfilzte Krystallhärdchen, löst sich nicht in Wasser, wenig in Aether, vollständig in siedendem Alkohol und in warmem Terpenöl, schmilzt zu einer farblosen, krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, wird durch Kochen mit Salzsäure oder Kalilauge nicht verändert. Die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Onocerins entsprach der Formel  $C_{12}H_{16}O$ . Durch Einwirkung von Chlorgas bei 100° wird es unter Salzsäurebildung zu einer harzähnlichen, in Wasser und in Alkohol unlöslichen, in Aether leichtlöslichen Substanz  $C_{12}H_9ClO$ .

Den von Reinsch (1) als *Ononid* bezeichneten glycyrrhizinartigen Stoff, welcher u. a. aus dem wässerigen Decoct der Wurzel durch Schwefelsäure ausgefällt wird, fand Hlasiwetz wechselnd zusammengesetzt; er vermuthet, daß in der frischen Wurzel wahres Glycyrrhizin enthalten sei, welches sich bei dem Aufbewahren durch Oxydation verändere.

Für die Zusammensetzung der Asche der Wurzel von *Ononis spinosa* fand Bukeisen :

KO	NaO	NaCl	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	SiO <sub>2</sub>	PO <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	Kohle u. Sand	Summe
15,76	3,78	2,09	20,87	18,37	2,49	Spur	4,85	7,93	8,88	8,60	12,60	101,22

(1) Repert. Pharm. [2] XXVI, 12; Berzelius' Jahresber. XXIII, 384.

Wurzel von  
*Petasites vul-*  
*garis*.

Reinsch (1) hat die Wurzel von *Petasites vulgaris* Desf. (*Tussilago Petasites* L.) untersucht. Als Bestandtheile derselben fand er: ein ätherisches Oel; ein eigenthümliches, als *Petasit* bezeichnetes Harz (dieses wird von Aetznatron nicht verändert; es giebt in weingeistiger Lösung mit Mineralsäuren smaragdgrüne Färbung, die bei Anwendung von Salzsäure später ins Blaue übergeht); eine als *Resnapitsäure* bezeichnete krystallisirbare Harzsäure; eisengrünende Gerbsäure; Traubenzucker; Mannit; Inulin; viel Pektin; Gummi, Schleim, Extractivstoff, Gerbsäureabsatz als theilweise Veränderungsproducte anderer Substanzen; Pflanzenleim; Pflanzenfaser; und Salze, deren Natur nicht näher untersucht wurde.

Wurzel-  
knollen von  
*Dioscorea*  
*batatas*.

Fremy (2) hat Wurzelknollen von *Dioscorea batatas* Dcne. (*Igname de Chine*, chinesischem Yam), die zu Paris cultivirt waren, mit dem unter I angegebenen Resultat analysirt; er erinnert an frühere Analysen solcher zu Paris gezogener Knollen durch Boussingault (II) und in Algier gewachsener durch Payen (III); die in folgende Zusammenstellung aufgenommen sind:

	I		II	III
Stärkmehl . . .	16,0	Stärkmehl u. schleimige Subst.	13,1	16,76
Cellulose . . .	1,0	Cellulose . . . . .	0,4	1,45
Unorgan. Salze . .	1,1	Unorganische Salze . . .	1,8	1,90
Eiweißartige Subst.	1,5	Albumin u. stickstoffhalt. Subst.	2,4	2,54
Fett, Zucker, Lösliches	1,1	Fett . . . . .	0,2	0,30
Wasser . . . . .	79,3	Wasser . . . . .	82,6	77,05
	100,0		100,0	100,00.

Die stickstoffhaltige Substanz in diesen Knollen ist nach Fremy von dem gewöhnlichen Pflanzeneiweiß verschieden; sie coagulirt erst nach lange anhaltendem Kochen und ist in den gekochten oder selbst bei hoher Temperatur getrockneten Knollen größtentheils noch in löslichem Zustand enthalten.

(1) N. Jahrb. Pharm. IV, 257. — (2) Compt. rend. XL, 128; Instit. 1855, 27; Pharm. Centr. 1855, 138; Dingl. pol. J. CXXXVI, 80.

Die in dem Bambusrohr (*Arundo Bambos* L.) vorkom- Bambusrohr.  
mende, als *Tabaschir* bezeichnete Concretion war schon  
von Macie (1) als wesentlich aus Kieselerde bestehend  
erkannt worden; Fourcroy und Vauquelin (2) hatten  
darin auf 70 Kieselerde 30 Kalk, Kali, Wasser und Pflan-  
zenstoff gefunden; nach Turner (3) besteht diese Substanz,  
abgesehen von einigen Procenten Wasser, aus kalifreier  
Kieselerde, die nur eine Spur Kalk enthält. Brewster (4)  
hatte hauptsächlich das optische Verhalten und die Ein-  
wirkung von Wasser auf dasselbe untersucht. — Gui-  
bourn (5) hat das für den Tabaschir bereits Bekannte im  
Wesentlichen bestätigt, dafs er nämlich durchscheinend ist,  
in Wasser mehr als sein Gewicht von dieser Flüssigkeit  
aufnimmt und dabei durchsichtiger wird, mit Wasser ge-  
sättigt das spec. Gewicht 2,148 hat, und im Wesentlichen  
aus Kieselerde besteht; er fand darin 96,94 pC. Kieselerde,  
2,93 Wasser, 0,13 Kali und Kalk und eine Spur organischer  
Materie. In der geringen Menge Mark, welche bei dem  
Spalten eines Bambusrohrs in dem Innern desselben gefun-  
den wurde, liefs sich kein Stärkmehl nachweisen; die Asche  
des Marks enthielt Eisenoxyd, Kali, Kalk, Kieselerde. Das  
Holz des Bambusrohrs ergab 2,709 pC. Asche (nach Ab-  
zug der Kohle) und darin :

Lösliches :		Unlösliches :	
kohlens. Kali	. 1,9782	phosphors. Kalk	. 0,0928
schwefels. Kali	. 0,2905	phosphors. Eisen	. 0,0180
phosphors. Kali	. 0,1598	Kieselerde	. 0,0408
Chlorkalium	. 0,0766	(Verlust . . .)	0,0871)
Kieselerde	. 0,0204		0,1887.
	<hr/> 2,5250		

Die Kieselerde ist im Bambusrohr sehr ungleich ver-  
theilt; die äussersten Schichten des Holzes ergaben 0,193 pC.,

(1) Phil. Trans. LXXXI, 368. — (2) Memoires de l'Institut VI,  
882. — (3) Edinb. Journ. of Science VIII, 885; Pogg. Ann. XIII, 522.  
— (4) Phil. Trans. f. 1819, 288. — (5) J. pharm. [3] XXVII, 81. 161.  
252; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 481; Phil. Mag. [4] X, 229.



**Bambusrohr.** die inneren Schichten keine wägbare Menge, das Mark 0,448 pC. Guibourt glaubt, daß nach vollendeter Entwicklung des Holzes und der Epidermis die von der Pflanze noch aufgenommene Kieselerde in der inneren Höhlung des Rohres in gallertartigen Concretionen ausgeschieden werde, die dann zu Tabaschir eintrocknen.

**Chinarinden.** E. Reichardt (1) hat Untersuchungen über Chinarinden angestellt, von welchen wir hier nur die hauptsächlichsten Ergebnisse anführen können. Er fand in 100 Th. Rinde nach dem Trocknen bei 100° :

	Carthagena- rinde :	Perurinden :		Calisayarinden :	
	China flava fibrosa	China rubra	China huanuco	China regia sine epid.	China regia cum epid.
Chinin . .	0,705	0,955	0,854	2,701	0,659
Cinchonin . .	0,245	0,389	2,240	0,264	0,327
Ammoniumoxyd . .	0,266	0,100	0,086	0,187	0,123
Chinasäure . .	6,730	6,019	8,985	6,944	7,245
Chinovasäure . .	0,196	0,222	1,786	0,684	0,679
Chinagerbsäure . .	0,964	3,179	0,515	3,362	2,162
Oxalsäure . .	0,100	0,330	0,152	0,138	0,144
Zucker . .	0,509	0,572	0,612	0,742	0,629
Wachs . .	0,081	0,304	0,817	0,867	0,106
Chinaroth . .	0,933	4,384	—	0,722	0,705
Huminsäure . .	7,729	9,993	27,088	16,355	27,345
Cellulose . .	59,146	47,777	25,429	45,552	32,653
<i>Summe der organ. Bestandth.</i> . .	<b>77,604</b>	<b>74,224</b>	<b>68,514</b>	<b>77,968</b>	<b>72,777</b>
Chlorkalium . .	0,0247	0,0107	0,0985	Spur	0,0147
Kohlens. Kali . .	0,4979	0,4428	0,7159	0,3847	0,5807
„ Magnesia . .	0,0435	0,0351	0,2199	0,1225	0,0427
„ Kalk . .	0,9241	0,9093	1,0702	0,4596	0,4659
Phosphors. Kalk . .	0,0063	0,0221	0,1971	0,0777	0,3432
„ Thonerde . .	0,0473	0,0528	0,0467	0,0465	0,0403
„ Eisenoxyd . .	0,0464	0,0870	0,0752	0,0646	0,0891
Kiesels. Kalk . .	0,0319	0,0271	0,0553	Spur	0,0335
Schwefels. Kalk . .	0,0117	0,0721	0,0038	0,0179	0,0293
Manganoxidoxydul . .	Spur	0,0017	0,0308	0,0501	0,0055
<i>Summe d. unorgan. Bestandth.</i> . .	<b>1,6338</b>	<b>1,6607</b>	<b>2,5134</b>	<b>1,2236</b>	<b>1,6499</b>

(1) Im Anszug aus dessen Schrift über die chem. Bestandtheile der Chinarinden (Braunschweig 1855) in Pharm. Centr. 1855, 631; Zeitschr. Pharm. 1856, 25.

Das an 100 Fehlende sei theils chemisch gebundenes Chinarinden.  
Wasser, theils in den Rinden enthaltene Verunreinigung. —  
Die Untersuchung der unorganischen Bestandtheile wurde  
im Wesentlichen nach Wackenroder's Methode (1) aus-  
geführt; zur besseren Uebersicht, wie in den Aschen der  
verschiedenen Rinden der Gehalt an einzelnen Bestandtheilen  
verschieden ist, geben wir hier noch in folgender Tabelle  
die für 100 Th. Asche berechnete Zusammensetzung :

	Cathagenarinde :		Perurinden :		Calisayarinden :	
	China flava fibrosa	China rubra	China huanuco	China regia sine epid.	China regia cum. epiderm.	
Chlor . . .	0,718	0,807	1,855	Spur	0,423	
Schwefelsäure .	0,420	2,552	0,089	0,863	1,048	
Phosphorsäure .	8,209	4,940	6,097	7,650	18,576	
Kohlensäure .	85,914	88,662	82,211	81,785	24,948	
Kieselerde .	1,218	1,017	1,864	Spur	1,453	
Kali . . .	21,698	18,564	21,798	21,429	24,581	
Kalk . . .	32,859	33,759	28,887	25,056	28,599	
Magnesia . .	1,278	1,017	4,188	4,812	1,241	
Manganoxydhydrat	Spur	0,102	1,221	4,096	0,830	
Thonerde . .	1,208	1,824	0,771	1,580	1,017	
Eisenoxyd . .	1,493	2,756	1,569	2,779	2,839	
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	

Eine Abhängigkeit des Gehalts an organischen Basen  
von dem Gehalt an einem oder mehreren anderen Bestand-  
theilen stellt sich nicht heraus; namentlich bestätigt sich  
die Ansicht nicht, daß der Gehalt an organischen Basen  
zu dem an unorganischen im umgekehrten Verhältnisse  
stehe. In welchem Zustand die organischen Basen in den  
Chinarinden enthalten sind, läßt Reichardt überhaupt  
dahingestellt sein.

Die Bestimmung der Bestandtheile in den einzelnen  
Theilen der Rinden führte zu dem Resultat, daß das Derma  
(die eigentliche Rinde) meistens etwas reicher an organi-  
schen Basen ist, als das Periderma (die Außenschichte der  
Rinde). Das Cinchonin findet sich vorzugsweise im Peri-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 979; f. 1849, 572.

Jahresbericht f. 1855.

**Chinarinden.** derma, das Chinin im Derma; der größere Gehalt der äußeren Rindenschichten an Cinchonin scheine eine Folge des früheren Absterbens dieser Theile zu sein, wodurch die Umwandlung in Chinin sistirt werde. Auch für Derma und Periderma liefs sich in dem Gehalt an organischen und an unorganischen Basen oder bezüglich des Aschengehalts keine Regelmäßigkeit erkennen.

**Calluna vulgaris.**

Wittstein (1) theilte Analysen der Aschen von *Calluna vulgaris* Salisb. (der ganzen Pflanze mit Ausschluss der Wurzeln) mit (2). Eine auf der Spitze des Sandberges bei Bopfinger in Württemberg (auf Moorgrund; der Berg besteht aus Dolomit) gewachsene Pflanze ergab lufttrocken 2,876 pC. Asche, deren Analyse (a) von Nutzinger ausgeführt wurde; eine auf Liassandstein in der Gegend von Nördlingen gewachsene Pflanze ergab lufttrocken 3,324 pC. Asche, welche (b) von Thielau analysirt wurde. Beide Pflanzen waren blühend im August gesammelt. Die Analysen der Asche ergaben, nach Abzug der Kohlensäure auf 100 berechnet :

	KO	NaO	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cl	SO <sub>3</sub>	PO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
a	6,422	5,412	38,480	8,028	0,844	2,022	3,794	1,822	1,489	4,008	32,719
b	29,588	15,556	6,667	0,513	1,588	4,775	4,102	1,027	5,299	30,940	

**Leonodon Taraxacum.**

Winternitz (3) untersuchte die Asche von *Leonodon Taraxacum* (der ganzen Pflanze, mit Ausschluss der Wurzel). Die in der Nähe von München auf Kalkboden gewachsene, Anfangs Mai gesammelte Pflanze ergab, bei mäßiger Wärme getrocknet, 8,88 pC. Asche von folgender Zusammensetzung :

KO	NaO	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cl	SO <sub>3</sub>	PO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Summe
81,976	8,586	16,423	6,893	0,402	0,692	2,149	1,817	6,454	5,837	17,727	98,956.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 525. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 585. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 542; Pharm. Centr. 1855, 820.

Lépine (1) hat die als Mittel gegen verschiedene <sup>Hydrocotyle Asiatica.</sup> Hautkrankheiten empfohlene *Hydrocotyle Asiatica* untersucht. Er glaubt in derselben einen eigenthümlichen, als *Vellarin* (von dem tamulischen Namen der Pflanze : Vallârai) bezeichneten Bestandtheil gefunden zu haben, welchen er als ein bitter schmeckendes, stark riechendes, in schwachem Alkohol und Aether lösliches, an der Luft sich verdickendes, in Ammoniakflüssigkeit lösliches, in Kalilauge unlösliches Oel beschreibt und als das wirksame Princip der Pflanze betrachtet. Bezüglich der Resultate der Analysen, welche er mit der ganzen Pflanze und den einzelnen Theilen derselben angestellt hat, verweisen wir ihrer Unbestimmtheit wegen auf die Abhandlung.

Reithner (2) fand in der Asche der Blätter der gemeinen Stechpalme (die im März gesammelten, bei 100° getrockneten Blätter gaben 4,3 pC. Asche) : <sup>Blätter von Ilex Aquifolium.</sup>

KO	NaO	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Cl	SO <sub>2</sub>	PO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Summe
14,27	3,68	25,51	14,72	0,66	0,61	0,94	0,17	0,74	3,63	5,62	28,50	100,00.

Hlasiwetz (3) fand für das von Trommsdorff aus <sup>Blätter von Arctostaphylos uva ursi.</sup> den Blättern der Bärentraube dargestellte *Urson* (4) nach dem Trocknen bei 100° eine der Formel C<sub>30</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub> entsprechende Zusammensetzung. Dasselbe schmilzt bei 198 bis 200° und erstarrt krystallinisch; über seinen Schmelzpunkt erhitzt bleibt es amorph. Hlasiwetz macht darauf aufmerksam, daß das *Urson* nach Zusammensetzung und den meisten Eigenschaften mit dem s. g. *Hartin*, dem von Schrötter (5) aus der Braunkohle von Hart dargestellten harzartigen Körper, große Uebereinstimmung zeigt.

Casaseca (6) fand bei der Untersuchung verschiedener <sup>Tabakblätter.</sup> Sorten Havanna-Tabaks, daß guter lufttrockener Tabak

(1) J. pharm. [3] XXVIII, 47; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 542.  
 — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 382. — (3) Wien. Acad. Ber. XVI, 293; J. pr. Chem. LXVI, 123; Arch. Pharm. [2] LXXXV, 15. —  
 (4) Jahresber. f. 1854, 659. — (5) Pogg. Ann. LIX, 46; Berzelius' Jahresber. XXIV, 588. — (6) Ann. ch. phys. [8] XLV, 477.

**Tabakblätter.** bei 100° 23 bis 25 pC., schlechter 14 bis 18 pC. an flüchtigen Bestandtheilen verlor, guter bei dem Einäschern 16 bis 16,8, schlechter 17,8 bis 19,4 pC. Asche hinterliefs; Jod fand er, und dann nur in Spuren, nur in einzelnen Sorten schlechten Tabaks.

**Cocablätter.** Gaedcke (1) hat Versuche mit den Cocablättern (2), von *Erythroxylon Coca* Lam., angestellt. Aus dem wässrigen Auszug wurde durch basisch-essigs. Bleioxyd fast der ganze Gehalt an färbenden Substanzen und eisengründer Gerbstoff niedergeschlagen; die vom Blei befreite Flüssigkeit ergab mit alkalischer Kupferoxydlösung Zuckerreaction und hinterliefs bei dem Abdampfen einen extractartigen Rückstand, welcher bei der trockenen Destillation eine kleine Menge einer brenzlichen öligen Flüssigkeit und eine sehr geringe Menge sublimirender nadelförmiger Kryställchen gab. Nach dem Erwärmen der letzteren mit etwas rauchender Salpetersäure und Zusatz von Ammoniak zu dem Abdampfückstand zeigte sich rothe Färbung. Diese Reaction stimmt mit der von Stenhouse (3) für das Thein angegebenen; Gaedcke läßt indeß die Identität dieses krystallinischen Bestandtheils der Cocablätter mit Thein noch dahingestellt sein, und bezeichnet ersteren vorläufig als *Erythroxylin*.

**Cichorienblätter.** Th. Anderson (4) fand in Cichorienblättern 90,94 pC. Wasser, 1,01 Proteinsubstanzen (0,16 Stickstoff), 6,63 Faser, Gummi u. a., und 1,42 Asche; und in der letztern, nach Abzug von Sand und Kohle:

KO	KCl	NaCl	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PO <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
46,60	1,63	1,16	11,35	2,57	1,04	7,14	7,15	20,55	0,81

**Blüthen von Colchicum autumnale.**

Reithner (5) untersuchte die Blüthen von *Colchicum*

- (1) Arch. Pharm. [2] LXXXII, 141; Pharm. Centr. 1855, 421. —  
 (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 565. — (3) Ann. Ch. Pharm. XLV, 371 f. —  
 (4) Aus d. Journ. of Agric. and Transact. of the Highl. and Agric. Soc. of Scotland, Nr. 48 in Pharm. Centr. 1855, 325. — (5) Vierteljahrschr. pr. Pharm. IV, 481; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 834.

*autumnale* mit folgenden Resultaten. Die Blumen verlieren bei dem Trocknen etwa 86 pC. Feuchtigkeit. Sie enthalten, wie die Wurzel (Zwiebel) und der Samen, Colchicin und zwar an Gerbsäure gebunden. Die Gerbsäure ist eisengrünende; in den Antheren kommt neben dieser auch eisenbläuernde Gerbsäure vor, und zwar scheint letztere den eigentlichen Antheren, die eisengrünende den Antherenstielen anzugehören. Die übrigen vorwaltenden Bestandtheile der Blumen sind: Zucker, Fett, Harz, Wachs, Gummi und Pektin. Die getrockneten Blumen (ohne die Antheren) gaben 4,05 pC. Asche von der Zusammensetzung *a*, die getrockneten Antheren 4,15 pC. Asche von der Zusammensetzung *b*.

Blüthen von  
Colchicum  
autumnale.

	KO	NaO	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cl	SO <sub>2</sub>	PO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
<i>a</i>	37,40	8,50	4,86	3,06	0,27	0,55	1,50	3,68	10,65	7,70	22,33
<i>b</i>	40,00	6,12	2,59	6,55	Spur	0,21	0,49	6,26	14,45	0,83	22,50

Die Schalen der Früchte vom Mangostanbaum (*Garcinia Mangostana*, Familie der Guttiferen), welcher auf den ostindischen Inseln wächst, sind als ein Mittel gegen Fieber empfohlen worden. W. Schmid (1) wurde hierdurch zu einer Untersuchung derselben veranlaßt. Die trockenen Schalen, welche braunroth und schwammig und mit einer gelben halbkrySTALLINISCHEN Masse durchzogen sind, wurden nach dem Pulvern mit Wasser ausgekocht, welches hauptsächlich eisenschwärenden Gerbstoff auszog, und dann mit heifsem Alkohol behandelt, welcher die gelbe krySTALLINISCHE Substanz löste. Aus dem alkoholischen Auszug schied sich bei dem Verdunsten diese, als *Mangostin* bezeichnete Substanz zusammen mit vielem Harz in amorphen gelben Massen aus. Zur Trennung des Mangostins vom Harz löste er diese Massen in Alkohol und versetzte die siedende Lösung mit Wasser bis zum Opalisiren; bei dem Erkalten

Früchte der  
Garcinia  
Mangostana.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 83; im Ausz., Pharm. Centr. 1855, 182; J. pr. Chem. LXIV, 254; Chem. Soc. Qu. J. VIII, 190.

Früchte der  
*Garcinia*  
*Mangostana*.

schied sich zuerst das Harz und dann aus der davon getrennten Flüssigkeit das Mangostin in kleinen gelben Blättchen aus; zu noch weiterer Reinigung fällte er die alkoholische Lösung des Mangostins mit basisch-essigs. Bleioxyd, zersetzte den ausgewaschenen Niederschlag in Alkohol vertheilt mit Schwefelwasserstoff, versetzte das Filtrat bei Siedehitze mit Wasser bis zur milchigen Trübung, und liefs das bei dem Erkalten sich ausscheidende Mangostin noch einigemale aus verdünntem Alkohol krystallisiren. So gereinigt bildet es dünne goldgelbe Blättchen, ist geruch- und geschmacklos, schmilzt bei etwa  $190^{\circ}$  ohne Wasser zu verlieren zu einer dunkelgelben, amorph erstarrenden Flüssigkeit, wird bei stärkerem Erhitzen gröfstentheils zersetzt, während ein Theil unverändert sublimirt. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel  $C_{40}H_{22}O_{10}$ . Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether; die Lösungen reagiren neutral. In verdünnten Säuren löst es sich in der Wärme ohne Veränderung; durch concentrirte Salpetersäure wird es in der Wärme zu Oxalsäure. In Alkalien löst es sich mit gelber oder bräunlicher Farbe. Es reducirt die edlen Metalle aus ihren Lösungen; mit Eisenchlorid giebt es dunkel-grünsschwarze Färbung, die auf Zusatz von Säuren verschwindet. Von Metallsalzen wird es, mit Ausnahme von basisch-essigs. Bleioxyd, nicht gefällt. Der aus der alkoholischen Lösung durch einfach-essigs. Bleioxyd und etwas Ammoniak gefällte gelbe Niederschlag ergab (bei  $100^{\circ}$  getrocknet) einmal eine der Formel  $2C_{40}H_{22}O_{10} + 5PbO$  entsprechende Zusammensetzung, in anderen Fällen geringeren Bleioxydgehalt. Schmid bespricht die möglichen Beziehungen dieser Substanz zu einigen anderen Körpern, welche von Pflanzen aus derselben natürlichen Familie wie *Garcinia Mangostana* abstammen; er theilt noch mit, dafs die Euxanthinsäure (1) eine

(1) Vgl. Berzelius' Jahresber. XXV, 680 ff.

gepaarte Zuckerverbindung ist und bei Einwirkung von Schwefelsäure neben Euxanthon auch eine Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirende Substanz giebt.

Baudrimont (1) fand, wie früher Erdmann (2), das <sup>Hülsen von Colutea arborescens.</sup> in den (Mittags im Sonnenschein gesammelten) Hülsen des Blasenstrauchs (*Cohutea arborescens*) eingeschlossene Gas aus gewöhnlicher Luft, ohne wahrnehmbare Spuren von Kohlensäure, bestehend.

Anderson (3) fand in Hanfsamen 6,47 pC. Wasser, <sup>Hanfsamen.</sup> 31,84 Oel, 22,60 eiweißartige Substanzen (darin 3,56 Stickstoff), 6,37 Aschenbestandtheile (darin 2,47 phosphors. Salze), 32,72 Faser und Schleim.

Ueber den Alkaloidgehalt des in Frankreich gewon- <sup>Opium.</sup> nenen Opiums sind mehrere Mittheilungen gemacht worden. Nach Descharmes (4) enthielt 1854 bei Amiens gesam- meltes Opium 16 pC. Morphin; nach B. Roux (5) gab ein 1852 bei Brest gesammeltes Opium 10,66 pC. mit Nar- cotin gemengtes und daraus 8,20 pC. reines Morphin. In bei- den Fällen wurde die Bestimmung nach Guillermond's (6) Verfahren ausgeführt.

C. Erdmann (7) untersuchte die Aschenbestandtheile <sup>Viscum album.</sup> verschiedener Theile einer Mistel, die auf einem (auf Kalk- boden stehenden) Apfelbaum gewachsen war, und das Astholz dieses Baumes (8). Die Mistel war anfangs Juni von dem Apfelbaum genommen worden.

(1) Compt. rend. XLI, 178; J. pr. Chem. LXVII, 188. — (2) Schweig-  
ger's Journ. LXII, 127. — (3) Aus Journ. of Agric. of the Highl. Soc.  
of Scotl., new ser., Nr. 50 in Pharm. Centr. 1855, 783. — (4) Compt.  
rend. XL, 34. — (5) Compt. rend. XL, 130; J. pharm. [3] XXVII, 186;  
im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 159. — (6) Jahresber. f. 1849, 607. —  
(7) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 254; Pharm. Centr. 1855, 404. — (8) Eine  
frühere Untersuchung von Fresenius und Will über die Asche des  
Holzes vom Apfelbaum und die Asche der auf demselben Baume ge-  
wachsenen Mistel vgl. in Ann. Ch. Pharm. L, 386 u. 388 f.



Viscum  
album.

	Mistel		Apfelbaum
	Blätter	Stengel	Holz
Feuchtigkeit . . . . .	62,52	56,68	pC.
Aschengehalt . . . . .	3,85	1,9	"
Zusammensetzung der Asche :			
Kali . . . . .	19,735	20,153	3,461
Natron . . . . .	4,327	4,127	1,836
Kalk . . . . .	22,600	22,176	57,070
Magnesia . . . . .	9,335	9,750	2,827
Phosphors. Eisen . . . . .	1,580	1,640	1,400
Phosphorsäure . . . . .	16,370	16,276	3,210
Kieselerde . . . . .	1,250	1,050	1,000
Schwefelsäure . . . . .	2,053	2,045	1,810
Chlor . . . . .	0,864	0,815	0,420
Kohlensäure . . . . .	16,800	15,720	24,800
Verlust (Kohle u. a.) . . . . .	6,786	6,048	2,672

Sociale cor-  
nutum.

Thielau (1) hat die Asche des Mutterkorns analysirt. (In dem lufttrockenen Mutterkorn fand er 2,89, für das bei 100° getrocknete 3,09 pC. Stickstoff.) Der Aschengehalt ergab sich für das lufttrockene Mutterkorn = 3,13, für das bei 100° getrocknete = 3,33 pC. Die Asche war frei von Schwefelsäure und Kohlensäure, und enthielt nach Thielau die Phosphorsäure nicht als dreibasische, sondern als Pyro- und Metaphosphorsäure. Die Analyse ergab :

KO	NaO	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CuO	PO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	NaCl	Summe
17,92	11,42	1,24	2,00	0,29	0,70	3,95	0,53	58,66	2,54	0,66	99,91

Thielau ist nicht geneigt, die Quelle des Kupfergehaltes in dem zum Pulvern benutzten Messingmörser zu suchen.

Grüne Sub-  
stanz in Al-  
gen.

Salm-Horstmar (2) untersuchte die durch Alkohol ausziehbare grüne Substanz aus mikroskopisch kleinen grünen Organismen, welche auf Teichen sich entwickelt hatten und von ihm zuerst als Infusorien betrachtet, von Ehrenberg (3) als eine Alge, *Coccodea viridis*, erkannt worden waren. Der bei 40° zur Trockene gebrachte Rückstand

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 537; Pharm. Centr. 1855, 811.  
— (2) Pogg. Ann. XCIV, 466; J. pr. Chem. LXV, 248; Pharm. Centr. 1855, 272. — (3) Pogg. Ann. XCV, 176.

aus dem alkoholischen Extract entwickelte bei vorsichtigem Erhitzen auf dem Platinblech ohne zu schmelzen eigenthümlich riechende Dämpfe und verflüchtigte sich unter der Glühhitze ohne kohligen Rückstand zu hinterlassen; er löste sich leicht in Alkohol und in Essigäther, in warmem Wasser allmählig mit gelblichgrüner, in Ammoniak mit gelber, in Kalilauge mit grünlichgelber Farbe; die alkoholische Lösung reagirte nicht auf Lackmus. Salm-Horstmar schließt aus diesen Eigenschaften, diese grüne Substanz sei sowohl von den wachsartigen Körpern als auch von dem Chlorophyll verschieden.

Grüne  
Substanz in  
Algen.

Gorup-Besanez (1) hat Mittheilungen gemacht über eine eigenthümliche Modification des Faserstoffs, welche sich aus einer durch Thoracocentese aus der Brusthöhle eines Tuberculösen entleerten Flüssigkeit abgelagert hatte. Dieser Faserstoff wurde bei fortgesetztem Auswaschen in kaltem Wasser allmählig zu einer aufgequollenen durchscheinenden Gallerte; er zeigte in seinen Reactionen die meiste Uebereinstimmung mit Muskelfibrin, unterschied sich aber von diesem durch Unlöslichkeit in Kalkwasser und nur theilweise Löslichkeit in caustischen Alkalien.

Nähere  
Bestand-  
theile des  
Thier-  
körpers.  
Fibrin.

Der *salpeters. Harnstoff*  $C_2H_4N_2O_2$ , HO, NO, krystallisirt nach Marnag (2) rhombisch, mit den Flächen  $\infty \bar{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . P$ ; es ist  $P:P$  im brachydiagonalen Hauptschnitt  $= 132^\circ 30'$ ,  $P:P$  im makrodiagonalen Hauptschnitt  $= 92^\circ 24'$ ; die Krystalle sind sehr deutlich spaltbar parallel  $\infty \bar{P} \infty$ .

Harnstoff.

Als allgemeiner verbreitete Bestandtheile des Thierorganismus haben Frerichs und Städeler (3) das Leucin und das Tyrosin erkannt. Wir kommen auf die Resultate

Leucin.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 166; J. pr. Chem. LXVI, 122; Pharm. Centr. 1855, 474. — (2) In der S. 16 angef. Schrift, 88. — (3) Verhandl. der naturforsch. Gesellsch. in Zürich, IV (Juli 1855).

Leucin.

dieser Untersuchungen, über welche vervollständigte Mittheilungen zu erwarten sind, nach dem Erscheinen der letzteren ausführlicher zurück.

Nach Limpricht (1) läßt sich Leucin aus dem Valeral (dem Aldehyd der Valeriansäure) in derselben Weise darstellen, nach welcher Strecker (2) aus dem Aldehyd der Essigsäure das dem Leucin homologe Alanin erhielt. Man kocht das Valeral-Ammoniak in einer Retorte mit Blausäure und Salzsäure, bis die aus der geschmolzenen Ammoniakverbindung bestehende Oelschichte verschwunden ist, läßt die größte Menge des Chlorammoniums auskrystallisiren, entfernt die Salzsäure mit Bleioxydhydrat, das Blei mit Schwefelwasserstoff, und läßt den nach dem Verdunsten des Filtrats im Wasserbade bleibenden Rückstand aus heissem schwachem Weingeist krystallisiren; so erhält man leicht reines Leucin.

Kreatin und  
Derivate des-  
selben.

Dessaigues hatte früher (3) durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Kreatin oder auf Kreatinin eine als *Methyluramin* bezeichnete Base von der Zusammensetzung  $C_4H_7N_3$  erhalten, über welche er jetzt (4) weitere Untersuchungen veröffentlicht hat. — Das Methyluramin läßt sich betrachten als eine gepaarte Verbindung von Harnstoff und Methylamin, das Kreatin als glycolä. Methyluramin minus Wasser, und das Sarkosin als eine amidartige Verbindung aus Glycolsäure und Methylamin. Dessaigues vermuthete hiernach, daß sich aus diesen Verbindungen Methylamin darstellen lassen müsse, und er fand dies bestätigt. Die Salze des Methyluramins entwickeln bei dem Erhitzen mit Kalilösung alkalische Dämpfe, deren Lösung in Salzsäure nach dem Verdampfen einen Rückstand läßt, aus welchem Alkohol mit Zurücklassung des größten Theils des Chlorammoniums vorzugsweise salzs. Methylamin auflöst;

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 243; J. pr. Chem. LXV, 512. —

(2) Jahresber. f. 1850, 381 ff. — (3) Jahresber. f. 1854, 681 ff. —

(4) Compt. rend., XLI, 1258; Instit. 1856, 11; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 339; J. pr. Chem. LXVII, 282; Chem. Centr. 1856, 74.

durch Darstellung des Platindoppelsalzes und die Analyse desselben wurde das Methylamin mit Bestimmtheit nachgewiesen. Kreatin liefert bei dem Erhitzen mit Natron-Kalk gleichfalls Methylamin. Auch das Sarkosin giebt bei letzterer Behandlungsweise Methylamin, welches indessen aus diesem Körper noch in anderer Weise erhalten werden kann. Bei dem Erhitzen des schwefels. Sarkosins in wässriger Lösung mit braunem Bleihyperoxyd tritt nämlich Zersetzung unter lebhaftem Aufbrausen ein, die Flüssigkeit nimmt alkalische Reaction an und entwickelt einen eigenthümlichen betäubenden Geruch; sie enthält dann schwefelsaures Methylamin, aus welchem durch Zersetzung mittelst Chlorbaryums und Versetzen des Filtrats mit Platinchlorid das Platindoppelsalz dargestellt werden kann. Endlich giebt das Kreatin auch bei der Einwirkung heißer Salpetersäure neben Ammoniak Methylamin.

Kreatin und  
Derivate des-  
selben.

Kreatin wird durch braunes Bleihyperoxyd bei Zusatz von Schwefelsäure oxydirt; bei dem Erhitzen wird die Säure größtentheils gesättigt. Das entstehende schwefels. Salz wurde in salzs. Salz umgewandelt und aus diesem ein Platindoppelsalz dargestellt, welches in orangefarbenen Prismen krystallisirte und dessen Zusammensetzung der Formel  $C_4H_7N_3, HCl + PtCl_2$ , also der des Doppelsalzes von salzs. Methyluramin und Platinchlorid, entsprach. Auch durch die Bestimmung des Wassergehaltes des oxals. Salzes und die Untersuchung der Eigenschaften der freien Base wurde diese als identisch mit dem Methyluramin erkannt; doch schien sowohl das oxals. Salz als das Platindoppelsalz in anderen Formen zu krystallisiren, als die mit Methyluramin, das durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Kreatin erhalten worden war, dargestellten Verbindungen gezeigt hatten.

Das Einleiten von salpetriger Säure in eine wässrige Lösung von Kreatinin bewirkt Aufbrausen, Bräunung und später Trübung, und nach einigen Stunden scheiden sich kleine undeutliche und etwas gelbliche Krystalle ab, welche

Kreatin und  
Derivate des-  
selben.

bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit zu dicken Krystallen werden. Diese sind das salpeters. Salz einer neuen sehr schwachen Base, deren Salze schon durch Wasser bei dem Auflösen in demselben theilweise zersetzt werden. Verdünnte Ammoniakflüssigkeit schlägt aus den Lösungen der Salze die Base als ein weißes amorphes, in Wasser unlösliches Pulver nieder, welches nach dem Auswaschen und Trocknen eine zusammenhängende, leichte, zerreibliche Masse bildet, deren Pulver weich anzufühlen ist und bei dem Reiben electrisch wird, und deren Zusammensetzung der Formel  $C_{12}H_{10}N_6O_6$  entsprach. Diese Base ist geschmacklos; sie löst sich in verdünnten Säuren bei gelindem Erwärmen, und aus den Lösungen krystallisiren bei dem Erkalten ihre Salze, die wenig löslich sind, heraus. Das salzs. Salz bildet kurze, stark gestreifte Prismen von der Zusammensetzung  $2 C_{12}H_{10}N_6O_6, 3 HCl + 6 HO$ ; das Platindoppelsalz, welches ziemlich löslich ist, bildet große Krystalle von der Zusammensetzung  $2 C_{12}H_{10}N_6O_6, 3 HCl + 3 PtCl_2 + 6 HO$ . (Wegen der ungewöhnlichen Zusammensetzung dieser Salze beabsichtigt Dessaignes die Untersuchungen darüber später wieder aufzunehmen.) — Bei dem Erhitzen der neuen Base mit überschüssiger Salzsäure auf  $100^\circ$  zersetzt sie sich zu Oxalsäure, Chlorammonium und einem in langen glänzenden Prismen oder Blättern krystallisirenden Körper, welcher sich langsam in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und auch etwas in Aether löst, unangenehm und fast metallisch schmeckt, schmelzbar und unzersetzt flüchtig ist, mit Flamme ohne Rückstand verbrennt, schwach saure Reaction zeigt, und weder Kalk-, Baryt-, Bleioxyd-, Kupferoxyd- oder Zinkoxydsalze fällt, noch Quecksilberchlorid, noch salpeters. Silberoxyd in verdünnter Lösung. Dessaignes betrachtet diesen Körper als identisch mit dem von Liebig (1) aufgefundenen und das Sar-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 885 (in der Anmerkung).

kosin in geringer Menge begleitenden; er fügt den von <sup>Kreatin und</sup> Liebig gemachten Angaben noch die hinzu, daß dieser <sup>Derivate des</sup> Körper in etwas concentrirter Lösung die salpeters. Salze <sup>selben.</sup> von Silberoxyd und Quecksilberoxydul fällt. Die Zusammensetzung dieses Körpers entsprach der Formel  $C_8H_4N_2O_6$ . — Die Bildung der unlöslichen Base aus dem Kreatinin  $C_8H_7N_3O_5$  und des von Liebig entdeckten Körpers aus der ersteren erklärt Dessaignes durch die Formeln :



Bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Kreatin bildete sich eine geringe Menge eines weißen Pulvers, welches mit der vorstehend besprochenen Base identisch zu sein schien und bei dem Erhitzen mit Salzsäure den von Liebig entdeckten Körper gab. Der letztere wurde auch bei dem Verdunsten der Mutterlauge, aus welcher das salpeters. Salz der neuen Base auskrystallisirt war, erhalten.

Blondlot (1) hat die Ansicht zu vertheidigen gesucht, <sup>Thier-</sup> die Verdauung des Stärkmehls beruhe nicht auf einer Um- <sup>chemie.</sup> wandlung desselben zu Gummi und Zucker in dem Magen, <sup>Verdauung.</sup> sondern hier werde es nur so fein zertheilt, daß es in die Chylusgefäße eindringen könne.

Berthelot (2) hat die zerlegende Wirkung der pankreatischen Flüssigkeit auf Fette (3) auch an künstlich dargestelltem Fett geprüft. Monobutyryn (4) wurde durch pankreatische Flüssigkeit fast vollständig zu Buttersäure und Glycerin zerlegt; Speichel zeigte keine merkliche Einwirkung auf dasselbe. Er ließ auch pankreatische Flüssigkeit auf Schweinefett einwirken, und constatirte die Zer-

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIII, 223. — (2) J. pharm. [8] XXVII, 29.  
— (3) Vgl. Jahresber. f. 1849, 525; f. 1850, 562; f. 1854, 691. —  
(4) Vgl. Jahresber. f. 1853, 454.

setzung desselben unter Freiwerden einer bei 61° schmelzenden fetten Säure und wahrscheinlich auch von Glycerin.

Blut.

Ueber den Zuckergehalt des Bluts vor und nach seinem Durchgang durch die Leber und über die Frage, ob in der Leber Zuckerbildung stattfindet, sind zahlreiche Aufsätze (1) veröffentlicht worden, über welche wir hier nur eine gedrängte Uebersicht geben dürfen.

Cl. Bernard hatte in Folge seiner mit Barreswil gemachten Wahrnehmung (2), daß Zucker constant in der Leber enthalten ist, die Ansicht entwickelt, daß diesem Organ wesentlich die Function, Zucker zu bilden, zukomme, und er hatte dafür als weitere Beweise angeführt, daß bei fleischfressenden Thieren das Blut vor dem Eintritt in die Leber in der Pfortader keinen Zucker enthält, während das Blut nach dem Austritt aus der Leber in den Lebervenen einen erheblichen Gehalt an Zucker nachweisen läßt. — Figuier (3) fand den Zuckergehalt der Leber bestätigt (aus der Leber vom Kaninchen habe er bis zu 1,3, aus der vom Ochsen bis zu 1,4 pC. Zucker erhalten), aber er bestritt, daß der Zucker in der Leber gebildet werde. Nach seiner Ansicht ist Zucker überhaupt in dem normalen Blute enthalten; auch bei der Fütterung von Thieren mit Fleisch werde in der Nahrung (in den Blutgefäßen) Zucker gereicht; aller in der Leber sich findende Zucker stamme von stärke- oder zuckerhaltigen Nahrungsmitteln, und die Leber sei nur ein den Zucker ansammelndes, nicht ein ihn bildendes Organ. — C. G. Lehmann, welcher schon früher der Bernard'schen Ansicht günstige Resultate bei der Vergleichung der Zusammensetzung des Pfortader- und des Lebervenenbluts von Pferden erhalten hatte (4), fand auch

(1) Zusammenstellungen darüber finden sich Arch. ph. nat. XXIX, 25; XXXI, 82. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 895. — (3) Compt. rend. XL, 228; ausführlicher J. pharm. [3] XXVII, 843. 426. — (4) Jahresber. f. 1851, 590 f.

in neueren Versuchen (1) diese Ansicht bestätigt. Er fand in dem Pfortaderblut von Hunden, die gefastet hatten oder mit Fleisch gefüttert waren, keinen Zucker, in dem Lebervenenblut hingegen 0,6 bis 0,9 pC. von dem Gewicht des festen Blutrückstands; das Pfortaderblut von mit Kartoffeln gefütterten Hunden enthielt nur Spuren von Zucker, das Lebervenenblut 0,8 bis 1 pC.; das Pfortaderblut von mit Kleie, Heu und Stroh gefütterten Pferden enthielt 0,05 pC. Zucker, das Venenblut hingegen 0,6 bis 0,9 pC. (stets von dem Gewicht des festen Blutrückstands). Er fand weiter bestätigt, daß bei dem Durchgang des Bluts durch die Leber das Fibrin ganz, das Albumin in erheblicher Menge verschwindet, und er beharrte bei der schon früher ausgesprochenen Ansicht, daß sich der Zucker in der Leber aus dem Fibrin bildet. Bernard selbst (2) hat an die Mittheilung dieser Versuche von Lehmann Betrachtungen geknüpft, die Unrichtigkeit der Behauptung von Figuier, daß in der Leber der schon vorhandene Zucker nur angehäuft werde, darzuthun. Figuier (3) blieb bei seiner Ansicht, und behauptete namentlich, bei mit rohem Fleisch gefütterten Thieren enthalte das Pfortaderblut 2 bis 4 Stunden nach der Fütterung allerdings Zucker (er glaubte von diesem 0,23 bis 0,25 pC. zu finden). Wir gehen auf die näheren Angaben Figuier's und auf Bernard's widerlegende Besprechung (4) nicht näher ein; Versuche von Poggiale (5) und von Leconté (6), und namentlich Untersuchungen, die von einer Commission der Pariser Academie

(1) Compt. rend. XL, 585; Schmid's Jahrb. d. Med. LXXXVII, 281. — (2) Compt. rend. XL, 589; Instit. 1855, 100. — (3) Compt. rend. XL, 674; J. pharm. [3] XXVIII, 20. Auch G. Colin sprach als Resultat seiner Versuche aus, daß das Pfortaderblut mit Fleisch gefütterter Thiere bereits Zucker enthalte (Compt. rend. XL, 1268). — (4) Compt. rend. XL, 716. — (5) Compt. rend. XL, 887; J. pharm. [3] XXVIII, 161. — (6) Compt. rend. XL, 903.



Blut.

ausgeführt wurden und über welche Dumas (1) Bericht erstattete, haben in Uebereinstimmung mit den von Bernard und Lehmann erhaltenen Resultaten ergeben, daß bei mit Fleisch gefütterten Hunden das Pfortaderblut keine wahrnehmbare Menge Zucker enthält, während in dem Lebervenenblut derselben Hunde die Gegenwart von Zucker mit Bestimmtheit nachweisbar war. Figuier (2) suchte indeß durch neue Versuche zu zeigen, daß unter solchen Umständen auch in dem Pfortaderblut etwas Zucker enthalten sei, was Bernard (3) und Lehmann (4) zu einer abermaligen Widerlegung veranlaßte. Bernard begründete hier zugleich die Ansicht, daß der Zucker in der Leber nicht aus einem Bestandtheil des ihr zugeführten Bluts, sondern aus einem in der Substanz der Leber selbst enthaltenen Stoff gebildet werde; er fand, daß die Leber eines mit Fleisch ernährten Hundes, nachdem sie vollständig von Blut befreit und mit Wasser ausgewaschen worden war, nach einigen Stunden neuerdings Zucker enthielt. — Die widersprechenden Angaben der einzelnen Forscher beruhten theilweise auf den zu der Erkennung des Zuckers angewendeten und sehr verschiedenartig interpretirten Verfahrensweisen. Figuier namentlich scheint zuerst aus der Reduction von Kupferoxydul aus der Lösung von Kupferoxyd und Weinsäure in Kali unbedingt auf Zucker geschlossen zu haben; später hatte er angegeben, in dem Pfortaderblut sei Zucker zusammen mit anderen Substanzen enthalten, die seine unmittelbare Nachweisung durch geistige Gährung verhindern. Longet (5) besprach, daß der Zucker bei Gegenwart von eiweißartigen Substanzen, auf welche der Magensaft eingewirkt habe, nicht durch die alkalische Kupferoxydlösung angezeigt werde, und daß aus

(1) *Compt. rend.* XL, 1281; *Instit.* 1855, 220; *J. pharm.* [8] XXVIII, 107; *Cimento* II, 127. — (2) *Compt. rend.* XLI, 352; ausführlicher *J. pharm.* [8] XXVIII, 260. — (3) *Compt. rend.* XLI, 461. — (4) *Compt. rend.* XLI, 661. — (5) *Compt. rend.* XL, 286.

diesem Grunde das zuckerhaltige Pfortaderblut zuckerfrei erscheinen könne. Bei den Versuchen der Commission der Pariser Academie wurde die Anwesenheit von Zucker danach beurtheilt, ob geistige Gährung hervorgerufen werden konnte oder nicht. Lehmann (1) hat seine Methode, Zucker im Blute aufzusuchen, beschrieben; es ist die schon früher von ihm angewendete, aus dem alkoholischen Extract der auf Zucker zu untersuchenden Substanz mittelst alkoholischer Kalilösung Zuckerkali zu fällen, und dieses zum Nachweis des Zuckers mit alkalischer Kupferlösung zu behandeln oder nach der Neutralisation mit Weinsäure mit Bierhefe zu versetzen.

Lehmann hatte gefunden, daß in dem arteriellen Blut im Allgemeinen kein Zucker enthalten ist. Pavy, welcher über die Metamorphose des Zuckers im Blut bei der Circulation desselben im Thierkörper Untersuchungen angestellt hat (2), fand indessen, daß der Zucker nach dem Durchgang des Bluts durch die Lungen noch nicht vollständig verschwunden ist, daß aber der geringe Gehalt des arteriellen Bluts an Zucker bei dem Durchgang durch die Capillargefäße weiter zerstört wird, und zwar in den verschiedenen Theilen des Körpers ungleich vollständig.

Lehmann (3) hatte auch gefunden, daß bei dem Durchgang des Bluts durch die Leber ein Theil des Blutroths (Hämatins oder Häματοςins) verschwindet. Später hat er eine vorläufige Mittheilung (4) darüber gemacht, daß das Blutroth wahrscheinlich zur Bildung von Zucker in der Leber verwendet werde, sofern das erstere Zucker liefern könne. Der Farbstoff des Blutes lasse sich krystallinisch darstellen; werde er in diesem reinen Zustand in Alkohol gelöst, mit etwas Salpetersäure versetzt und

(1) Compt. rend. XLI, 661; J. pharm. [3] XXVIII, 444. Figuier's Bemerkungen Compt. rend. XLI, 718; J. pharm. [3] XXIX, 96. —

(2) Phil. Mag. [4] X, 144; Pharm. J. Trans. XV, 283; Instit. 1856, 7.

— (3) In der S. 735 unter (1) angef. Abhandl. — (4) Compt. rend. XL, 774.

Blut.

gekocht, so trete, während gleichzeitiger Bildung von Salpeteräther, aller Stickstoff aus dem Blutfarbstoff aus, und es entstehe eine stickstofffreie Säure und eine Substanz, welche in alkalischer Flüssigkeit das Kupferoxyd zu Oxydul reducire und mit Hefe Kohlensäure und Alkohol liefere.

Ch. Robin (1) hat die rothe krystallinische Substanz untersucht, welche sich nach dem Ergufs von Blut im Gewebe des Organismus ausscheidet und als *Hämatoïdin* bezeichnet worden ist. Das von ihm untersuchte Hämatoïdin hatte sich in einer Cyste der Leber in erheblicher Menge (3 Grm.) ausgeschieden. Es bildete Nadeln und schief-rhombische Prismen mit Winkeln von  $118^\circ$  und  $62^\circ$ . Es entwickelte bei dem Erhitzen an der Luft den Geruch nach verbrannter Thiersubstanz und brannte dann unter Zurücklassung kohligten Rückstandes; bei Luftabschlufs erhitzt gab es stinkende Dämpfe, eine theerartige Substanz und kohligten Rückstand. Es war unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Glycerin, flüchtigen Oelen und Essigsäure; es löste sich leicht in Ammoniak mit amaranthrother Färbung, welche bald in Gelb und dann in Braun überging; in Kali- und in Natronlauge schwoll es auf, zerfiel und löste sich allmählig in geringer Menge mit rother Färbung. In Salpetersäure löste es sich mit dunkelrother Färbung, in Salzsäure in geringer Menge mit gelber Färbung; in Schwefelsäure war es unlöslich und färbte es sich darin nur dunkler. Die mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschene Substanz hinterliess bei dem Verbrennen nur unerhebliche Mengen Asche, die keinen Kalk aber Spuren von Alkalisalzen und namentlich Eisen enthielt. Es wurden darin 65,0 u. 65,9 pC. Kohlenstoff, 6,4 u. 6,5 pC. Wasserstoff und 10,5 pC. Stickstoff gefunden. Robin giebt dieser Substanz die Formel  $C_{14}H_9NO_3$  (nach dieser berechnen sich 64,1 pC. Kohlenstoff, 6,9 Wasserstoff und 10,7 Stickstoff);

(1) Compt. rend. XLI, 506; Instit. 1855, 347; J. pr. Chem. LXVII, 161; Pharm. Centr. 1855, 866; Vierteljahrschr. pr. Pharm. V, 427.

er erinnert daran, daß Mulder (1) für das Blutroth (Hämatin oder Hämatosin) die Formel  $C_{44}H_{22}N_3O_6Fe$ , für das mittelst Schwefelsäure eisenfrei gemachte (2) die Formel  $C_{44}H_{22}N_3O_6$  gegeben hatte, setzt statt der letzteren die Formel  $C_{14}H_8NO_2$ , und kommt zu dem Resultat, das Hämatoidin entstehe aus dem Hämatin oder Hämatosin, indem aus dem letzteren das Eisen austrete und dafür Wasser aufgenommen werde.

Blut.

Ueber die normale Aenderung der Zusammensetzung der Kuhmilch in den verschiedenen Tagesperioden sind von Struckmann (3) unter Bödeker's Leitung Untersuchungen ausgeführt worden. Struckmann fand für Milch von derselben Kuh (I), die im Januar um 4 Uhr Morgens (a) und um 12 Uhr Mittags (b) gemolken war, sodann für Milch von einer andern Kuh (II), die im April um 4 Uhr Morgens (a), um 12 Uhr Mittags (b) und um 7 Uhr Abends (c) gemolken war (in beiden Fällen 14 Tage nach dem Kalben; die Fütterung geschah Morgens von 6 bis 10 Uhr und Abends von 5 bis 8 Uhr), folgende Zusammensetzung (die Zahlen sind die Mittel je zweier gut übereinstimmender Bestimmungen) :

Milch.

Spec. Gew. Feste Stoffe (pC.)	I		II		
	a	b	a	b	c
	1,039	1,038	1,038	1,040	1,036
	10,25	11,78	10,08	10,80	13,40
Wasser . . .	89,75	88,22	89,97	89,20	86,60
Fette . . .	2,43	3,64	2,17	2,63	5,42
Milchzucker . .	4,10	4,41	4,30	4,72	4,19
Milchsäure . .	—	—	0,05	0,05	—
Albumin . . .	0,44	0,62	0,44	0,32	0,31
Casein . . .	2,58	2,80	2,24	2,36	2,70
Salze . . .	0,75	0,81	0,83	0,72	0,78
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

(1) Berzelius' Jahresber. XIX, 662. — (2) Berzelius' Jahresber. XXV, 877. — (3) Aus dem Journ. f. Landwirthsch. f. d. Königr. Hannover, 8. Jahrg. (1855), 417 in Pharm. Centr. 1855, 695; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 150; J. pr. Chem. LXVIII, 24.

Milch.

Der Fettgehalt der Milch nimmt vom Morgen zum Abend zu, während der Gesamtgehalt an Proteïns-  
 stoffen fast constant bleibt und der Gehalt an Milchzucker  
 um Mittag ein Maximum zu erreichen scheint; das spec.  
 Gew. war stets nahezu dasselbe, und aus ihm kann kein  
 Schlufs auf die Zusammensetzung der Milch gezogen werden.

Wiederholt war die Ansicht ausgesprochen worden,  
 die Milch könne durch längere Stagnation in den Milch-  
 drüsen sauer werden. Schlofsberger (1) hat zur Prü-  
 fung dieser Ansicht Beobachtungen angestellt und veranlaßt.  
 Die von ihm gesammelten (an Kühen und an Menschen  
 constatirten) Thatsachen widersprechen durchgängig einer  
 Säuerung der Milch bei langem Verweilen im Euter, selbst  
 in Fällen, in denen die Stagnation des Secretes außer-  
 ordentlich lange gedauert hatte.

Harn.

Ueber die Mengen Phosphorsäure und phosphors. Erden,  
 Schwefelsäure, Chlornatrium und Harnstoff, die im mensch-  
 lichen Harn enthalten sind und innerhalb 24 Stunden durch  
 denselben ausgeschieden werden, machte Dunklen-  
 berg (2) Mittheilungen. — Neubauer (3) veröffentlichte  
 Untersuchungen über den Ammoniakgehalt des normalen  
 Harns. Er bestimmte den Ammoniakgehalt nach Schlösing's  
 Verfahren (4), nachdem er sich versichert hatte, dafs hier-  
 bei aus dem Harnstoff oder den Farbstoffen des Harns  
 kein Ammoniak gebildet wird; er fand in normalem mensch-  
 lichem Harn von Männern von 24 bis 36 Jahren 1,0 bis  
 2,3 p. M. Ammoniak (5). Bei weiteren Untersuchungen (6)  
 wurde der Ammoniakgehalt des Harns kleiner gefunden,

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 76. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIII,  
 88; J. pr. Chem. LXIV, 285; Pharm. Centr. 1855, 157; bezüglich der  
 Bestimmung der Phosphorsäure vgl. den Bericht über analytische Chemie.  
 — (3) J. pr. Chem. LXIV, 177; Pharm. Centr. 1855, 257. Heintz'  
 Erinnerung an seine Nachweisung von Ammoniak in normalem Harn J.  
 pr. Chem. LXIV, 899. — (4) Jahresber. f. 1851, 628. — (5) Vgl. Jah-  
 resber. f. 1850, 577. — (6) J. pr. Chem. LXIV, 278; Pharm. Centr.  
 1855, 281.

im Durchschnitt länger fortgesetzter Bestimmungen bei einem 36jährigen gesunden Manne = 0,52 p. M., bei einem 20jährigen = 0,39 p. M.; ersterer entleerte innerhalb 24 Stunden durchschnittlich in 1592 CC. Harn 0,835 Grm. Ammoniak (entsprechend 2,636 Chlorammonium), letzterer in 1558 CC. Harn 0,614 Grm. Ammoniak (entsprechend 1,931 Chlorammonium). Bei Versuchen, wo innerhalb 5 Tagen 10 Grm. Chlorammonium eingenommen wurden, fand sich das hierin enthaltene Ammoniak fast vollständig im Harn wieder, dessen Ammoniakgehalt, nach Abzug der durch vorgängige Versuche ermittelten Normalmenge des im Organismus gebildeten Ammoniaks, 9,957 Grm. Chlorammonium entsprach. Neubauer betrachtet es hiernach als wahrscheinlich, daß Ammoniaksalze mindestens größtentheils unverändert in den Harn übergehen, und er läßt die von Jones (1) behauptete Umwandlung des Ammoniaks zu Salpetersäure im Organismus als zweifelhaft dahin gestellt sein.

Ueber Zuckergehalt in diabetischem Harn, namentlich bezüglich der Bestimmung desselben, haben Wicke und Listing (2) Mittheilungen gemacht; Baudrimont (3) über die Schwankungen des Zuckergehaltes in diabetischem Harn von derselben Person zu verschiedenen Tageszeiten; E. E. Schmid (4) darüber, daß auch in diabetischem Harn Harnstoff enthalten ist, und über die Nachweisung des letzteren in solchem Harn. — Toel (5) veröffentlichte Untersuchungen über Cystinbildung, welche er bei mehreren Gliedern derselben Familie zu constatiren Gelegenheit hatte. Wir theilen hier nur die Resultate der vollständigsten Beobachtungsreihe mit. Der Morgenharn einer 28jährigen

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 582; f. 1851, 322; f. 1853, 333; f. 1854, 313. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 87 ff.; vgl. den Bericht über analytische Chemie. — (3) Compt. rend. XLI, 177; J. pr. Chem. LXVII, 188; Pharm. Centr. 1855, 704. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 381. — (5) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 247; im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 315.

**Harn.** Frau setzte rasch ein aus Cystinkrystallen (mikroskopischen sechsseitigen Tafeln) bestehendes Sediment (durchschnittlich täglich 0,01 Grm.) ab; eine grössere Menge dieses saltenen Bestandtheils des Harns blieb in diesem gelöst. Der stets sauer reagirende Harn hatte das spec. Gew. 1,015 bis 1,022; der in 24 Stunden gelassene Harn enthielt 14 bis 19 Grm. Harnstoff, 0,09 bis 0,24 Harnsäure, 9,4 bis 12,0 Chlornatrium, 1,3 bis 1,5 Cystin (letzteres wurde bestimmt aus dem Schwefelgehalt des Harns, nach Abzug des in Form von schwefels. Salzen vorhandenen Schwefels).

**Eiter.** Bödeker (1) hat Beiträge zur chemischen Kenntniss des Eiters veröffentlicht, welche namentlich den Fett- und Phosphorgehalt des Eiters, die darin enthaltenen Protein- und Extractivstoffe betreffen; unter letzteren bezeichnet Bödeker als *Chlorrhodinsäure* eine häufig im Eiter vorkommende Substanz, welche durch Chlorwasser in wässerigen verdünnten Lösungen schwach rosenroth, in concentrirten intensiv dunkelroth gefärbt wird. Overbeck (2) untersuchte bläulich-grünen Eiter, dessen Farbstoff er als *Pyoverdin* bezeichnet und als eigenthümlich betrachtet.

**Eischale.** In der Eischale vom Brillen-Kaiman (*Alligator sclerops* Schn.) fand, nach Wicke's (3) Mittheilung, Brummerstädt 91,10 pC. kohlen. Kalk, 2,33 kohlen. Magnesia, 0,54 phosphors. Erden, 5,09 organische Substanzen und 1,36 Wasser (Summe 100,42).

**Speichelstein.** H. Ludwig (4) fand in einem Speichelstein aus der Submaxillardrüse eines Mannes 77,35 pC. phosphors. Kalk, 9,47 Wasser (diese beiden Bestandtheile nach Ludwig's Ansicht zu  $3 \text{ CaO}, \text{PO}_5 + 2 \text{ HO}$  vereinigt) und 13,18 organische stickstoffhaltige Substanz; das spec. Gew. des Steines

(1) Henle und Pfeufer's Zeitschr. f. rationelle Medicin, neue Folge, VI, 2. Heft; Schmidt's Jahrb. der Medic. LXXXVIII, 162. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXXI, 157. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCV, 376; Pharm. Centr. 1855, 816. — (4) Arch. Pharm. [2] LXXXIV, 2; Pharm. Centr. 1855, 808.

war 1,548. O. Henry d. j. (1) fand eine Concretion (von 1,394 spec. Gew.), die in der Pankreasdrüse eines an Magenkrebs gestorbenen Greises gefunden wurde, zu  $\frac{1}{3}$  aus phosphors. Kalk bestehend, im Uebrigen aus kohle. Kalk und thierischer Materie zu etwa gleichen Theilen, neben Spuren von phosphors. Natron und Chlornatrium. J. Nicklès (2) fand in einem kupferartig aussehenden Nierenstein (von 2,26 spec. Gew.) eines Ochsen 90,10 pC. kohle. Kalk, 3,27 organische Substanz, 5,06 Wasser, 1,57 phosphors. Kalk und Magnesia.

Pankreas-  
stein.

Nierenstein.

Schlofsberger (3) hat Beiträge zur chemischen Kenntniss des Fötuslebens mitgetheilt, die Resultate der Untersuchungen von vier, 4, 6, 10 und 20 Wochen alten, im unverletzten Uterus eingeschlossenen Embryonen von Kühen. — Die *Uterinmilch der Wiederkäuer*, das Secret der eigenthümlichen, auf der Innenfläche des Uterus der Wiederkäuer sich findenden Drüsen, liefs sich durch Abschaben und schwachen Druck auf die Drüsen frei von Blut erhalten; sie war eine der Milch oder dem Chylus ähnlich aussehende Flüssigkeit von Rahmconsistenz, reagirte stets schwach sauer, enthielt Eiweifs, Fett und unorganische Bestandtheile, kein Fibrin und keinen Zucker. Sehr übereinstimmend ergab die Uterinmilch bei dem Fötus von 6 und bei dem von 20 Wochen 88 pC. Wasser und 12 pC. bei 120° getrockneten Rückstand, und in letzterem 1,5 Fett, 9,6 Eiweifs sammt zelligen Gebilden und Extractivmateria, und 0,7 Asche (letztere enthielt Phosphorsäure, Alkalien, Kalk, eine Spur Chlor und Eisenoxyd). — Die *Flüssigkeit im Fötusmagen* war in allen 4 Fällen klar, gelblich, fadenziehend, schwach alkalisch reagirend, wurde durch Kochen nicht getrübt, gab aber mit Essigsäure einen reichlichen

Zur Kenntniss  
des Fötus-  
lebens.

(1) J. pharm. [3] XXVII, 285; Pharm. Centr. 1855, 512. — (2) J. pharm. [3] XXVIII, 46. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 67; Müller's Archiv f. Physiologie 1855, 504; N. Jahrb. Pharm. V, 65; im Ausz. Pharm. Centr. 1855; 907; Schmidt's Jahrb. d. Med. LXXXIX, 145.



Zur Kenntniss  
des Fötus-  
lebens.

gallertartigen, in überschüssiger Essigsäure unlöslichen Niederschlag von s. g. Schleimstoff, und noch nach Abscheidung des Schleimstoffes Fällung durch Gerbsäure. Die Magenflüssigkeit des Fötus von 20 Wochen ergab auf 98,6 Wasser 1,4 feste Stoffe, und zwar 0,44 Schleimstoff, 0,96 Salze, 0,10 durch Gerbsäure fällbare Substanz. Der Labmagen des 20wöchigen Fötus zeigte bereits das Vermögen, Milch zu coaguliren. — Bezüglich des *Wasser- und Fettgehaltes einiger Fötustheile* verweisen wir, was die Einzelheiten betrifft, auf die Abhandlung, und heben nur das allgemeinere Resultat hervor, daß viele Gewebe des Fötus weit wässriger sind als das Blut desselben (letzteres enthielt bei dem 6wöchigen Fötus 82,8, bei dem 20wöchigen 80,65 pC. Wasser), so daß gerade die blutreichsten Fötusorgane die wasserärmsten sind. Das Blut des 20wöchigen Fötus ergab bei 24stündigem Stehen kein Fibringerinnsel; bei dem Kochen mit etwas Essigsäure gab es 14,7 pC. Gerinnsel (Albumin mit Hämatoglobulin). Aus den Sehnenanlagen, dem Bindegewebe und der Haut des 6wöchigen Fötus war durch längeres Kochen unter 4 Atmosphären Druck kein Leim zu erhalten. — Die *Amniosflüssigkeit* zeigte bei dem 4-, dem 6- und dem 10wöchigen Fötus gleiche Eigenschaften; sie war eine schwach riechende, alkalisch reagirende, bei dem Abdampfen Häute bildende Flüssigkeit von 1,011 bis 1,014 spec. Gew., sie zeigte bei dem Kochen für sich oder mit Essigsäure kaum Trübung, gab mit Mineralsäuren, Alkohol, Quecksilberchlorid, Ferrocyankalium keinen Niederschlag, gerann nicht durch Lab, gab mit Chlorcalcium Trübung, mit Galläpfeldecocct und basisch-essigs. Bleioxyd reichlichen Niederschlag; Harnstoff liefs sich darin nicht nachweisen; der Gehalt an festen Stoffen betrug nur 1,07 bis 1,16 pC., worin 0,14 bis 0,18 organische Substanzen und 0,93 bis 0,96 Salze. Die Amniosflüssigkeit bei dem 20wöchigen Fötus, welche 3,62 pC. feste Stoffe und das spec. Gew. 1,025 ergab, auch schon bei dem Kochen für sich und noch reichlicher bei Ansäue-

rung einen Niederschlag gab, betrachtete Schlofsberger als pathologisch verändert. Zur Kenntniss  
des Fötus-  
lebens.

Untersuchungen über den Fötharn hat W. Moore (1) ausgeführt. Er erklärt denselben für eine eiweißhaltige aber zuckerfreie Flüssigkeit von schwacher, bald alkalischer bald saurer Reaction, die zum Theil die gewöhnlichen Harnsalze enthält, reich ist an einem sehr stickstoffhaltigen Körper (wahrscheinlich Allantoïn), aber keinen Harnstoff liefert, und aus der beim Stehenlassen eine sehr beträchtliche Menge kernhaltigen Pflasterepithels sich absetzt.

Valenciennes und Fremy haben Untersuchungen über die Zusammensetzung des Muskelfleisches bei verschiedenen Thieren angestellt, deren Resultate bis jetzt nur auszugsweise (2) bekannt geworden sind. — Bezüglich der Muskeln der Wirbelthiere bestätigten sie das Vorkommen des Kreatins, des Kreatinins und der Inosinsäure; das Kreatinin sei ein sehr allgemein verbreiteter Bestandtheil in solchen Muskeln und finde sich häufig im freien Zustande, wo es alkalische Reaction verursache, oft auch in Verbindung mit Phosphorsäure. Die saure Reaction des Muskelfleisches werde manchmal durch Milchsäure hervorgebracht, meistens aber durch saures phosphors. Kali  $\text{KO}, 2\text{HO}, \text{PO}_3$ , welches aus dem mit schwachem Weingeist bereiteten Extract des Muskelfleisches nach dem Concentriren desselben bis zu Syrupdicke auskrystallisire; in größerer Menge finde sich dieses Salz in dem Muskelfleisch von Thieren mit sehr entwickelten Knochen, in geringerer bei den Gliedthieren und Mollusken. — Die Muskeln der Wirbelthiere enthalten beträchtliche Mengen Fett, welches aus Oleïn, Margarin und Stearin nach veränderlichen Verhältnissen bestehe. Neben diesen neutralen Fetten sei darin noch eine andere fettartige Substanz enthalten, welche bei

Muskeln.

(1) Aus Dublin Med. Journ., August 1855, in Schmidt's Jahrb. d. Med. LXXXIX, 146. — (2) Compt. rend. XLI, 735; Instit. 1855, 393; J. pharm. [8] XXVIII, 401; Chem. Centr. 1856, 129.

**Muskeln.** dem Behandeln der Muskeln mit schwachem Weingeist sich löse und bei dem Verdampfen dieses Auszuges als ein zäher, bernsteingelber, in Wasser unvollständig löslicher Rückstand hinterbleibe; dieser sei das Natronsalz der Elainphosphorsäure (Oleophosphorsäure), einer der von Fremy (1) aus dem Gehirn dargestellten stickstoff- und phosphorhaltigen Säuren. Die Elainphosphorsäure komme in fast allen Theilen des thierischen Organismus vor; ihre Menge in dem Muskelgewebe nehme zu mit dem Alter der Thiere und variire auch bei den verschiedenen Arten von Wirbelthieren. Die Fische mit weißem weichem Fleisch (Weisfisch, Scholle, Plattfisch) enthalten z. B. nur wenig davon, die Fische mit festerem Fleisch (Häring, Makrele, Forelle, Lachs) hingegen bedeutende Mengen. — Der Farbstoff in den gerötheten Muskeln des Lachses, der Forellen u. a. sei eine schwache fette Säure, welche sich darstellen lasse durch Auspressen von Lachsmuskeln, Schütteln des so erhaltenen rothen Oels mit kaltem, mit etwas Ammoniak versetztem Weingeist, wo die färbende Substanz von dem Alkohol aufgenommen werde, und Zersetzen des sich bildenden Ammoniaksalzes durch eine Säure; die auf diese Art dargestellte, als *Lachssäure* (*acide salmonique*) bezeichnete Substanz sei zähe, roth, den fetten Säuren sich ähnlich verhaltend. Die Lachssäure finde sich in erheblicher Menge und mit Elainphosphorsäure gemischt in dem Laich des Lachses. In sehr ähnlichen Arten des Genus *Salmo* seien übrigens verschiedene Mengen Lachssäure enthalten. — Die Muskeln der Crustaceen scheinen eine einfachere Zusammensetzung zu haben als die der Wirbelthiere, und den Muskeln der Fische analog zu sein. In ihnen fehle meistens das saure phosphors. Kali; hingegen enthalten sie erhebliche Mengen von Elainphosphorsäure; Kreatin und Kreatinin liefs sich aus den Muskeln mehrerer Crustaceen darstellen.

(1) Ann. ch. phys. [3] II, 468; Berzelius' Jahresber. XXII, 551.

Die Muskeln von Mollusken enthalten keine wahrnehmbaren Mengen von saurem phosphors. Kali, Eläinphosphorsäure, Kreatin und Kreatinin, aber Taurin, dessen Identität durch genaue Untersuchung der Eigenschaften wie durch die Elementaranalyse constatirt wurde und welches Valenciennes und Fremy als einen für die Molluskensmuskeln charakteristischen Bestandtheil betrachten.

Bibra (1) hat das Muskelfleisch an Cholera Verstorbenen untersucht; die zur Untersuchung verwendeten Muskeln waren die *Musc. glutæi* und *vasti* und des Unterschenkels. Den Wassergehalt fand er zu 69 bis 77 pC. Der Aschengehalt der frischen Muskeln betrug 1,0 bis 1,1 pC.; es waren darin schwefels. Salze, welche Bibra früher in allen Aschen des menschlichen Muskelfleisches gefunden hatte, nicht nachzuweisen. Harnstoff, welchen schon vorher Buhl und Voit im Muskelfleisch der Choleraleichen nachgewiesen und bestimmt hatten, fand sich in den von Bibra untersuchten Muskeln zu 0,02 bis 0,09 pC. der frischen Muskelsubstanz. Aus 100 Th. der letzteren erhielt er 0,13 bis 0,17 pC. Kreatin. Er hat auch das Gehirn und die Nerven an Cholera Verstorbenen auf den Gehalt an Fett, Wasser und festen Theilen untersucht; eine bestimmte Abweichung von der normalen Zusammensetzung ergab sich nicht. Bezüglich der Einzelheiten müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Cloëtta (2) hat seine Untersuchungen über das Lungengewebe (3) fortgesetzt und gefunden, dafs in demselben Inosit, Harnsäure, Taurin und Leucin vorkommen. — Frische Ochsenlungen wurden zerhackt mit reinem Wasser 12 bis

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 206; Pharm. Centr. 1855, 475. —

(2) Aus d. Verhandl. der naturforsch. Gesellsch. zu Zürich, IV, in J. pr. Chem. LXVI, 211; Ann. Ch. Pharm. XCIX, 289 (zugleich mit anderen, im folgenden Jahresber. zu besprechenden Untersuchungen); im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 915; Ann. ch. phys. [3] XLVI, 369; Chem. Gaz. 1856, 61. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1854, 711.

Lungen-  
gewebe.

18 Stunden lang in der Kälte stehen gelassen, die abgepresste Flüssigkeit zur Coagulation von Eiweiß und Blutfarbstoff unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure erhitzt, die abgeseigte Flüssigkeit im Wasserbade auf  $\frac{1}{6}$  ihres Volums abgedampft und mit einfach-essigs. Bleioxyd gefällt, und das gelbe Filtrat mit basisch-essigs. Bleioxyd versetzt, wo ein voluminöser Niederschlag (A) entstand, der von der Flüssigkeit (B) getrennt wurde. — Der Niederschlag A wurde mittelst Schwefelwasserstoffs zerlegt. Aus der von dem Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit schieden sich nach 24 Stunden krystallinische Körner von *Harnsäure* ab. Die davon getrennte Flüssigkeit wurde bei 100° so weit verdampft, daß sie sich mit Alkohol versetzt bleibend trübte, und dann mit einem gleichen Volum Alkohol vermischt und bis zum Verschwinden der Trübung erwärmt; nach mehrtägigem Stehen schied sich eine krystallinische Substanz ab, welche durch Umkrystallisiren gereinigt wurde. Diese Substanz krystallisirt aus der heißen wässerigen Lösung in rhombischen Prismen von 138°52' und 41°8', löst sich bei 24° in dem 6,5fachen Gewicht Wasser, ist unlöslich in Aether und in kaltem Weingeist, löst sich aber in siedendem verdünntem Weingeist und scheidet sich bei dem Erkalten in perlmutterglänzenden Blättchen ab. Die Krystalle schmecken rein süß und verwittern an der Luft. Sie ergaben die Zusammensetzung  $C_{12}H_{12}O_{12} + 4 HO$  (das Krystallwasser entweicht vollständig bei 100°) und stimmen in dieser Beziehung wie in den anderen Eigenschaften mit dem von Scherer (1) aus Muskelfleisch erhaltenen *Inosit* überein. Eine Lösung von Inosit wird durch einfach-essigs. Bleioxyd nicht getrübt; auf Zusatz von basisch-essigs. Bleioxyd bildet sich eine durchsichtige Gallerte, welche alsbald weiß und kleisterartig wird und die in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas mit kohlensäurefreiem Wasser und dann

(1) Jahresber. f. 1850, 537; f. 1851, 552.

mit verdünntem Weingeist ausgewaschen eine Bleiverbindung, nach dem Trocknen im leeren Raume  $C_{12}H_{12}O_{12} + 5 PbO$ , hinterliefs. — Die Flüssigkeit *B* wurde mittelst Schwefelwasserstoffs von Blei befreit, das Filtrat bei  $100^{\circ}$  zu Syrupconsistenz eingedampft, die Lösung des Rückstandes in schwachem Weingeist (um die in reichlicher Menge vorhandenen essigs. Alkalien zu entfernen) mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, aus der von den ausgeschiedenen schwefels. Alkalien abfiltrirten Flüssigkeit die überschüssige Schwefelsäure durch Barytwasser vorsichtig ausgefällt, und die vom schwefels. Baryt abfiltrirte Flüssigkeit so weit eingedampft, bis bei Mischung mit einem gleichen Volum wasserfreien Alkohols bleibende Trübung eintrat. Die in diesem Verhältniss mit Alkohol versetzte und bis zum Verschwinden der Trübung erwärmte Flüssigkeit schied nach einigen Tagen concentrisch gruppirte Nadeln aus, welche durch Umkrystallisiren gereinigt die Eigenschaften und den Stickstoff- und Schwefelgehalt des *Taurins* ergaben (1). Die von den Taurinkrystallen getrennte Flüssigkeit wurde bei  $100^{\circ}$  eingedampft, der Rückstand mit Bleioxydhydrat gekocht, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit und zur Syrupdicke eingedampft. In diesem Syrup bildeten sich Kystalle von *Leucin* (Tyrosin und Glycocoll liefsen sich nicht nachweisen), zu dessen Isolirung der möglichst abgedampfte Syrup mit wasserfreiem Alkohol ausgekocht wurde; aus dieser Lösung krystallisirte Leucin. — Cloëtta betrachtet es nach möglichst beschleunigten Untersuchungen frischer Lungen als unzweifelhaft, dass Harnsäure, Inosit, Taurin und Leucin in dem Lungengewebe präexistiren und nicht etwa erst während der Untersuchung durch Zersetzung anderer Substanzen entstehen.

(1) Cloëtta glaubt, dass die von Verdeil (Jahresber. f. 1851, 596) aus dem Lungengewebe erhaltene und als eine eigenthümliche Säure beschriebene Substanz Taurin war.

Haare.

Bibra (1) hat Untersuchungen über die Haare und die Hornsubstanz ausgeführt, welche sich an die von Scherer (2) und van Laer (3) anschließen. Auch ihm gelang es nicht, irgend einen bestimmten Farbstoff aus den Haaren oder andern hornartigen Gebilden zu ziehen, und er glaubt, daß die Farbe aller dieser Gebilde und namentlich der so verschiedenartig gefärbt auftretenden Haare lediglich durch die Structur derselben bedingt sei. Werden Haare nach dem Waschen mit kaltem Wasser und Weingeist längere Zeit mit Wasser von 90 bis 100° behandelt, das Filtrat bei gelinder Wärme bis zu Syrupconsistenz eingedampft und dann mit kaltem Weingeist behandelt, so bleibt eine klebrige, in Wasser lösliche und auch gegen Reagentien dem Leim sich ähnlich verhaltende Substanz zurück, in welcher Bibra das Bindemittel vermuthet, das die Zellen des Haargewebes zusammenhält. Die Haare und die Hornsubstanz fand Bibra (abgesehen von dem geringen Gehalt an phosphors. Salzen) frei von Phosphor. Den Schwefelgehalt (der Aschengehalt der Haare und die Menge der schwefels. Salze in der Asche ist nur gering, und der Schwefelgehalt der letzteren in den folgenden Zahlen mit einbegriffen) fand Bibra aus vielen Bestimmungen im Mittel zu etwa 4,5 pC. der getrockneten menschlichen Haare; in einzelnen Fällen, namentlich bei rothen Haaren, stieg der Schwefelgehalt bis zu 8 pC., ohne daß sich indeß in dieser Beziehung ein constantes Resultat ergeben hätte. Fast der gleiche Schwefelgehalt, wie in frischen Haaren, fand sich in solchen, die aus alten Gräbern entnommen waren; Haare von Schädeln der altperuanischen Rasse, aus etwa 400 Jahre alten peruanischen Gräbern entnommen, ergaben 3,8 pC. Schwefel; Haare der alten, vor mindestens 1000 Jahren verschwundenen Titicaca-Rasse aus

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 289; im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 261; Chem. Centr. 1856, 180; J. pharm. [3] XXIX, 474. — (2) Ann. Ch. Pharm. XL, 55; Berzelius' Jahresber. XXII, 571. — (3) Scheik. Onderzoek., 2. Stuk, 75; Berzelius' Jahresber. XXIII, 617.

Bolivien ergaben 4,4 pC. Schwefel. Auch ihre hygroskopische Eigenschaft hatten diese Haare nicht verloren; nach dem Trocknen bei 100° nahmen sie während 3 Tagen an der Luft um 9 bis 10 pC., frische Menschenhaare von verschiedenen Individuen um 6 bis 14 pC. an Gewicht zu. — Bibra untersuchte auch den Schwefelgehalt der Haare einer grossen Zahl von Säugethieren, und fand ihn hier geringer als bei den Haaren des Menschen (den niedrigsten Schwefelgehalt ergab Schafwolle mit 0,9 pC., den höchsten die Haare des Hundes mit 4 pC.); bestimmte Unterschiede für die verschiedenen Klassen von Thieren liessen sich indessen nicht nachweisen. In einer Haarconcretion, die zwischen den Muskeln des Oberschenkels eines Ochsen gefunden worden war, bestimmte Bibra den Schwefelgehalt zu 1 pC. — Den Fettgehalt menschlicher Haare, welchen mindestens längere Zeit kein Fett von aussen zugeführt worden war, fand er wechselnd zwischen 3,4 und 5,8 pC., den Aschengehalt zwischen 0,3 und 1,8 pC. Bei Thierhaaren ergab sich der Fettgehalt (*F*) und der Aschengehalt (*A*) sehr ungleich; Haare von der Mähne eines Pferdes gaben 0,02 pC. *F* und 0,16 *A*, Schweifhaare 0,6 *F* und 1,2 *A*, Seitenhaare 0,6 *F* und 0,9 *A*; vom Schwein gaben die Rückenborsten 2,7 pC. *F* und 2,0 *A*, die Seitenborsten 0,4 *F* und 1,5 *A*; Hasenhaare gaben 3,4 pC. *F* und 1,8 *A*, Fuchshaare 4,5 *F* und 4,1 *A*, Schafwolle 4,4 *F* und 0,8 *A*. Die Bestandtheile der Aschen von Thierhaaren waren dieselben wie die von Menschenhaaren: von löslichen Bestandtheilen schwefels. Kalk und Magnesia nebst Spuren von phosphors. Alkali und etwas Chlor, von unlöslichen phosphors. Kalk und Magnesia nebst etwas Schwefelsäure, Kohlensäure, Eisen und Kieselerde.

Den Schwefelgehalt (nach Abzug des in der Asche in Form von schwefels. Salzen enthaltenen Schwefels) fand Bibra in dem getrockneten Horn des Ochsen = 3,0, der Antilope = 1,2, des Schafs = 1,7, der Gemse = 3,2, des Steinbocks = 3,3, des Nashorns = 3,2 pC.; in mensch-

Haare.

Hornsubstanz.



Hornsub-  
stanz.

lichen Nägeln = 2,7, in den Klauen des Hasen = 2,9, des Rehes = 3,0, der Gemse = 1,5, des Schafs = 1,2, des Elenn = 0,9, des Ochsen = 1,5, des Kalbes = 1,6, des Hundes = 2,7, des Fuchses = 2,8, des Bären = 1,3 pC.; in dem Schildpatt = 2,0, dem Fischbein = 3,5, der abgeworfenen Haut der Ringelnatter = 0,9 und der abgeworfenen Haut der Kreuzotter = 0,8 pC. In dem Horn des Ochsen fand er 2,10 pC. Fett und 2,50 pC. Asche, in dem Horn des Büffel 0,22 pC. Fett und 2,98 pC. Asche, in den Klauen des Elenn 1,72 pC. Asche; in der von der Ringelnatter abgeworfenen Haut 7,0 pC. Fett und 2,3 pC. Asche. Vorherrschend in diesen Aschen waren schwefels. Kalk und Magnesia, neben Kieselerde und einer geringen Menge phosphors. Erden; von Chlor und Eisen waren nur Spuren vorhanden, und Kohlensäure, die in der Asche von Haaren stets gefunden wurde, war in der Asche der Hörner, der Klauen und der Schlangenhaut nicht vorhanden.

Fisch-  
schuppen.

Wie Wicke (1) mittheilt, fand Brummerstädt in Hechtschuppen auf 60,532 Knorpelsubstanz 39,468 Mineralbestandtheile, und in letzteren 34,074 phosphors. Kalk, 3,777 kohlen. Kalk, 1,060 kohlen. Magnesia und 0,557 phosphors. Magnesia.

Ichthyosia-  
masse.

Schlofsberger (2) hat die bei dem s. g. Fischschuppenausschlag sich bildenden Borken untersucht. Dieselben verloren bei 120° 6 bis 8 pC. Wasser. Aether entzog der getrockneten Substanz 2,7 bis 11,1 pC., grösstentheils Fett und Cholesterin. Der Aschengehalt der getrockneten Substanz betrug 1 bis 1,5 pC. Der in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche hornartige Theil der Masse betrug über 90 pC. derselben; er bestand fast ausschliesslich aus Schichten von Epidermisplättchen, die nach Behandlung mit kochender verdünnter Kalilauge aufquollen und als rundliche,

(1) Ann. Ch. Pharm. XCV, 375; Pharm. Centr. 1855, 768. —

(2) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 333; im Ausz. J. pr. Chem. LXIV, 513; Pharm. Centr. 1855, 290.

meist kernlose Zellen erschienen. Ausgezeichnet war dieser Horntheil durch den ungemeinen Widerstand, welchen er selbst den stärksten Lösungsmitteln entgegensetzte; er löste sich weder in starker Kalilauge noch in Mineralsäuren (1). Schlofsberger ist der Ansicht, daß diese Unlöslichkeit den *ausgebildeten* Horngeweben allgemein zukomme; nur die jungen, frisch gebildeten, noch viel Flüssigkeit enthaltenden Horngewebe seien in Alkalien und Säuren löslich. Auch bei einstündigem Kochen des Horntheils der Ichthyosismasse mit Wasser unter 3 Atmosphären Druck erfolgte nur ein Aufquellen desselben, aber keine Lösung; Leim schien darin nicht enthalten zu sein. Die Analyse der mit Aether, Alkohol und schwach salzsäurehaltigem Wasser erschöpften Borken ergab 51,85 u. 51,53 pC. Kohlenstoff, 7,10 u. 6,89 Wasserstoff, 17,96 Stickstoff und 1,29 Schwefel; wir müssen bezüglich der Vergleichung dieser Resultate mit den für die Zusammensetzung anderer Horngewebe gefundenen Zahlen auf die Abhandlung selbst verweisen. Der weingeistige Auszug der Borken enthielt Cholesterin, flüssiges und festes Fett, Chlornatrium und Hippursäure, der ätherische Auszug Fette; Wasser zog aus den frischen Borken weder Albumin noch Casein aus, sondern nur s. g. Extractivstoffe und die gewöhnlichen löslichen Salze des Thierkörpers. Harnstoff, Kreatin oder Kreatinin, Milchsäure waren in den Borken nicht enthalten. Die Asche der Borken enthielt auf 40 bis 45 Th. in Wasser lösliche Stoffe 60 bis 55 Th. unlösliche; 100 Th. des löslichen Theils der Asche enthielten 90,9 Chloralkalimetalle (mit vorherrschendem Chlornatrium) und 9,1 schwefels. Kalk; 100 Th. des unlöslichen Theils der Asche enthielten

Ichthyosis-  
masse.

(1) Die nicht extrahirten Borken färbten sich bei dem Verweilen in englischem Vitriolöl blaugrün; die mit Aether extrahirten zeigten diese Färbung nicht, welche Schlofsberger nach einer späteren Mittheilung (Ann. Ch. Pharm. XCVI, 81; J. pr. Chem. LXVII, 313) als von unreinem Cholesterin herrührend betrachtet.

29,6 Kieselerde, 9,2 phosphors. Eisenoxyd, 43,9 phosphors. Kalk und 17,3 phosphors. Magnesia.

Oeliges  
Secret der  
Zibethmaus.

Stieren (1) untersuchte die ölige Flüssigkeit, welche bei den Zibethmäusen in den nahe bei den Geschlechtstheilen liegenden Drüsen secernirt wird. Sie ist schwach gelblich, klar, stark nach Moschus riechend, von 0,927 spec. Gew. bei 15°; sie erstarrt bei etwa — 1° schmalzartig. Als Bestandtheile giebt Stieren an: 3,7 pC. flüchtiges Oel, 73,8 Oel, 22,5 Stearin, eine geringe Menge Chlornatrium und eine Spur gelben Farbstoffs.

*Chrysomela*  
*aenea*.

Liebig (2) hatte in den auf Weiden und Pappeln lebenden Larven von *Chrysomela populi* salicylige Säure nachgewiesen und die Bildung derselben von dem durch die Thiere aufgenommenen Salicin abgeleitet. In den Larven der *Chrysomela aenea*, welche auf Erlen lebt und keine salicinhaltige Nahrung hat, fand Enz (3) keine salicylige Säure. Die Käfer der letzteren Art enthalten nach Enz alle Bestandtheile der Erlenblätter, doch manche in verändertem Zustand; so glaubt er, daß die eisenbläuende Gerbsäure der Blätter in den Thieren zu Zucker und Gallussäure zerlegt werde, welche letztere er indeß in den Contentis der Verdauungsorgane bei den Larven und bei den Käfern nicht fand; die Oberhaut der Larven und die Flügeldecken der Käfer sollen aber gerbs. oder galluss. Eisenoxyd mit Chitin innig verwebt enthalten, und hierauf die Färbung dieser Gewebe beruhen. Bezüglich der weiteren qualitativen und quantitativen Analyse der Käfer verweisen wir auf die Abhandlung.

Farbstoff in  
*Melolontha*  
*vulgaris*.

Reinsch (4) untersuchte den Farbstoff, welcher in dem braunen Saft enthalten ist, der nach dem Abreißen des Brustschildes der Maikäfer ausfließt. Er fand den Farbstoff unlöslich in Alkohol und in Aether, löslich in

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 22. — (2) Jahresber. f. 1850, 588 f. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 321; im Auss. Pharm. Centr. 1855, 518. — (4) N. Jahrb. Pharm. III, 309.

Wasser und bei dem Verdunsten dieser Lösung in metallisch-glänzenden Blättchen zurückbleibend, stickstoffhaltig, nach seinen Reactionen von anderen braunen Farbstoffen verschieden.

Das *Cantharidin* krystallisirt nach Marignac (1) Cantharidin. rhombisch, mit den Flächen  $\infty \check{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . \check{P} \infty . \bar{P} \infty$ ; es ist  $\check{P} \infty : \check{P} \infty$  im brachydiagonalen Hauptschnitt =  $123^{\circ}28'$ ,  $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty$  im makrodiagonalen Hauptschnitt =  $117^{\circ}30'$ . Die Krystalle sind durch das Vorherrschen von  $\infty \check{P} \infty$  oder  $\infty \bar{P} \infty$  tafelförmig, und in der Richtung dieser beiden Flächen ziemlich leicht spaltbar. Die untersuchten Krystalle waren von Robiquet dargestellt gewesen; sie waren farblos; bei dem Erhitzen schmolzen sie und verflüchtigten sie sich dann ohne Rückstand.

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 90.

# Analytische Chemie.

---

Gasanalyse.

Bunsen (1) hat gezeigt, wie die genaue Bestimmung der Absorptionscoefficienten bei der Lösung vieler chemischen Probleme, insbesondere bei der qualitativen und quantitativen Analyse von Gasgemengen, wesentliche Dienste leisten kann. — Als erstes Beispiel wählt er den Nachweis, daß das aus der Einwirkung der Alkalihydrate auf essigs. Alkalien entstehende Gas in der That Grubengas und nicht etwa ein Gemenge von gleichen Raumtheilen Wasserstoffgas und Methylgas sei, eine Alternative, welche durch die eudiometrische Analyse allerdings nicht zu entscheiden ist. Wenn man ein Volum  $V$  unter dem Drucke  $P$  im Absorptiometer abmißt und es der Einwirkung einer Wassermenge  $h_1$  unterwirft, wenn man dann nach der Absorption ein zurückbleibendes Gasvolum  $V_1$  unter dem Drucke  $P_1$  beobachtet, so zeigt eine einfache Rechnung, daß die Summe der Absorptionscoefficienten beider gemengten Gase durch die Formel  $\alpha + \beta = \frac{PV - 4P_1V_1}{2P_1h_1}$  gefunden wird, während, wenn ein einfaches Gas vorhan-

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 33; Phil. Mag. (4) IX, 185 f.; vgl. auch diesen Bericht, S. 278 ff.

den ist, dessen Absorptionscoefficient durch  $\alpha = \frac{PV - P_1V_1}{P_1h_1}$  Gasanalyse.

ausgedrückt ist. Zwei bei 12°,8 und 24°,6 ausgeführte Absorptionsversuche gaben nach der ersten Formel Werthe, welche weit verschieden waren von der Coefficientensumme des Methyls und Wasserstoffs für die Beobachtungstemperaturen, während nach der zweiten Formel fast genau der Absorptionscoefficient des Grubengases erhalten wurde.

Wenn man sicher ist, ein Gemenge nur zweier Gase zu haben, welche übrigens qualitativ sowohl, als nach ihren Mengen  $x$  und  $y$  noch zu bestimmen sind, so kann dieß durch Messung von Druck und Volum vor der Absorption und nach drei successiven Absorptionen durch die Wassermengen  $h_1, h_2, h_3$  bei constant gehaltener Temperatur geschehen. Es seien jene Beobachtungselemente:  $V, P; V_1, P_1; V_2, P_2; V_3, P_3$ , so hat man folgende vier Gleichungen:

Es sei:

$$1 = \frac{x}{VP} + \frac{y}{VP}; VP = a;$$

$$1 = \frac{x}{(V_1 + ah_1)P_1} + \frac{y}{(V_1 + \beta h_1)P_1}; V_1P_1 = a_1; P_1h_1 = b_1;$$

$$1 = \frac{x}{(V_2 + ah_2)P_2} + \frac{y}{(V_2 + \beta h_2)P_2}; V_2P_2 = a_2; P_2h_2 = b_2;$$

$$1 = \frac{x}{(V_3 + ah_3)P_3} + \frac{y}{(V_3 + \beta h_3)P_3}; V_3P_3 = a_3; P_3h_3 = b_3;$$

und aus diesen Gleichungen lassen sich die vier unbekannten Größen  $x$  und  $y, \alpha$  und  $\beta$  bestimmen. Die beiden letzteren sollen die qualitative Analyse ersetzen, da man in den Tafeln der Absorptionscoefficienten nur diejenigen Gase aufzusuchen hat, welchen die berechneten Coefficienten bei der Beobachtungstemperatur eigen sind. Allerdings kann der Fall vorkommen, daß ein berechneter Werth sich von den Coefficienten mehrerer Gase nur wenig unterscheidet, und es kommt ihm in diesem Falle nur der Rang eines gruppenanzeigenden Reagens zu; in diesem Falle giebt entweder schon der Ursprung des Gases, oder eine

Gasanalyse. chemische Hilfsreaction Aufschluß, oder man untersucht, wenn man die ganze Aufgabe absorptiometrisch lösen will, das Verhalten des Gasgemenges gegen eine chemisch verschiedene Absorptionsflüssigkeit, für welche die Coëfficienten im voraus bekannt sind; indem Gase, welche von der ersten Flüssigkeit in nahe gleicher Menge absorbirt werden, im Allgemeinen von einer zweiten Flüssigkeit in sehr verschiedener Menge aufgenommen werden. Es bildet daher die Bestimmung der Absorptionscoëfficienten der Gase in Alkohol, Salzlösungen u. s. f. ein wichtiges Element der Gasanalyse.

Die Werthe der Unbekannten ergeben sich aus obigen Gleichungen auf folgende Weise :

$$\alpha + \beta = \frac{a_1 b_2 b_3 (a - a_1)(b_2 - b_1) - a_2 b_1 b_3 (a - a_2)(b_1 - b_2) + a_1 b_1 b_3 (a - a_1)(b_1 - b_2)}{b_1 b_2 b_3 \{a_1(b_2 - b_1) - a_2(b_1 - b_2) + a_3(b_1 - b_2)\}} = A$$

$$\alpha \beta = \frac{a_2 b_3 (a - a_2) - a_1 b_3 (a - a_1) - b_2 b_3 (a_2 - a_1) A}{b_2 b_3 (b_2 - b_1)} = B$$

und hieraus :

$$\alpha = \frac{1}{2} \{A + \sqrt{A^2 - 4B}\} ; \quad \beta = \frac{1}{2} \{A - \sqrt{A^2 - 4B}\} ;$$

$$y = \frac{(a_2 - a + a b_2)(a_1 + \beta b_2)}{b_2(\alpha - \beta)} ; \quad x = a - y.$$

Absorptiometrische Versuche mit Gemengen aus Kohlenoxyd und Kohlensäure gaben nach obigen Formeln eine sichere qualitative und mit der eudiometrischen Analyse gut übereinstimmende quantitative Bestimmung beider Gase.

Bunsen zeigt, wie die absorptiometrischen Resultate in den Stand setzen, den Kohlensäuregehalt der aus verschiedenen Tiefen hervordringenden Quellwasser, so wie den Einfluß, welchen ein Stickstoffgehalt derselben auf ihren Kohlensäurereichthum üben muß, zu beurtheilen, und giebt hierauf bezügliche Tabellen. — Er berechnet ferner aus der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft (20,951 Sauerstoff, 79,007 Stickstoff, und 0,042 Kohlensäure) folgendes Verhältniß der im meteorisch niederfallenden Wasser enthaltenen Gase :

	0°	5°	10°	15°	20°
Stickstoff . . .	68,20	68,35	68,49	68,62	68,69
Sauerstoff . . .	33,88	33,97	34,05	34,12	34,17
Kohlensäure . . .	2,92	2,68	2,46	2,26	2,14

Gasanalyse.

Der Kohlensäuregehalt sinkt in dem Temperaturintervall von 0° bis 20° von 3 auf 2 pC., was Bunsen Veranlassung giebt zu interessanten Schlüssen über die Rolle, welche das meteorische Wasser in den verschiedenen Klimaten in der Ernährung der Pflanzen spielt. Unter der Voraussetzung, daß der Sauerstoff der Ackerkrume durch Verwesung des Humus in Kohlensäure übergeht, berechnet Bunsen aus obigen Daten den Gehalt der Bodenfeuchtigkeit an Kohlensäure bei verschiedenen Temperaturen.

Fr. Mohr (1) bespricht die volumetrischen Methoden, bei welchen *reducirende* Mittel — wie schweflige Säure, Zinnchlorür, Eisen und Eisenvitriol, Kleesäure, Ferrocyan-  
 kalium, Zink, Kupferoxydulsalze und arsenige Säure — oder *oxydirende* Mittel — wie Chlor, Jod in Jodkalium  
 gelöst, übermangans. Kali und zweifach-chroms. Kali — in Anwendung kommen; er vergleicht den Werth der eben  
 genannten Körper hinsichtlich ihrer Beständigkeit, Sicher-  
 heit der Anwendung und Intensität der Wirkung, und  
 kommt zu dem Schlufs, daß von den reducirend wirkenden  
 Stoffen das Zinnchlorür in saurer Lösung der schwefligen  
 Säure in jeder Hinsicht vorzuziehen, während das zweifach-  
 chroms. Kali unter den oxydirenden Körpern voranzustellen  
 sei. Er empfiehlt, statt einer Lösung dieses letzteren von  
 beliebiger Concentration,  $\frac{1}{80}$  Aeq. = 4,957 Grm. dieses  
 Salzes zu 1 Liter zu lösen. 1 CC. dieser Flüssigkeit ist  
 dann äquivalent einem zehntausendtel Atom eines jeden  
 Körpers, welcher zur Reduction oder Oxydation 1 Aeq.  
 Sauerstoff abgiebt oder aufnimmt. Den zu untersuchenden

Volumetri-  
sche Analyse.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 51; Dingl. pol. J. CXXXV, 289; im Ausz. J. pr. Chem. LXIV, 225; Pharm. Centr. 1855, 179.



Volumetri-  
sche Analyse.

Körper wiegt man entweder zu  $1\frac{1}{100}$  Aeq. (in Grammen ausgedrückt) ab, wo dann diese Menge im reinen Zustande genau 100 CC. Chromlösung erfordern und jeder CC. Chromlösung 1 pC. des reinen Körpers entsprechen würde, oder man wiegt den Körper in beliebigen Mengen ab und multiplicirt die auf ihn verbrauchten CC. Chromlösung mit  $1\frac{1}{100}$  seines Atomgewichtes, wo man dann das Gewicht des Körpers in Grammen ausgedrückt erhält. Die noch ausserdem nöthige Lösung von Zinnchlorür hat entweder eine beliebige, oder dieselbe Stärke, wie die Chromlösung; die Zinnchlorürlösung schliesst Mohr durch eine Atmosphäre von Kohlensäure oder von Wasserstoff ab. — Da eine Auflösung von arseniger Säure in kohlens. Natron Jodstärke augenblicklich entfärbt, unter Bildung von Arsen-säure, während kohlens. Natron ohne Wirkung auf die Jodstärke ist, so empfiehlt Mohr, nach dem Vorgang von Penot (1), die *stark alkalische* Lösung von arseniger Säure (2) als Maass für freies Chlor, Jod u. s. w. Die Lösung muss aus dem Grunde einen Ueberschuss von Alkali enthalten, weil die gebildete Jodwasserstoffsäure Alkali bindet und freie arsenige Säure durch Jod nicht höher oxydirt wird, also auch Jodstärke nicht entfärbt. Die dabei in Anwendung kommenden Flüssigkeiten sind: 1)  $1\frac{1}{10}$  normal arsenigs. Natron (4,95 arseniger Säure, 20 bis 25 Grm. krystallisirtes kohlens. Natron zum Liter verdünnt); 2)  $1\frac{1}{10}$  Normal-Jodlösung (12,7 Grm. trockenes reines Jod in Jodkalium gelöst zum Liter verdünnt) und einige Streifen Jodkalium - Stärkepapier. Den zu messenden Körper wiegt oder misst man ab, bringt ihn in ein Becherglas und lässt arsenigs. Natron aus der Quetschhahnbürette hinzulaufen, bis ein Strich mit der Flüssigkeit auf dem Papier keinen blauen Fleck mehr erzeugt. Diesen Punkt braucht man nicht scharf zu treffen, weshalb auch wenige Betupfungen hinreichen. Sobald dies eingetreten ist, lässt man die

(1) Jahresber. f. 1853, 644. — (2) Vgl. S. 382 dieses Berichts.

arsenige Säure noch bis zu dem nächsten ganzen CC. hinzulaufen, setzt dann gekochten Kleister hinzu, und nun aus einer Quetschhahnbürette oder Handpipette die Jodlösung, bis die blaue Farbe erscheint. Man zieht die CC. Jodlösung von denen der arsenigen Säure ab und berechnet die nun übrig bleibenden CC. auf den in Frage stehenden Körper, indem man sie mit  $\frac{1000}{100000}$  Aeq. dieses Körpers multiplicirt. Es wurden z. B. zu 25 CC. Chlorwasser (das man aus einer Pipette in eine Lösung von kohlen. Natron laufen liefs) 17 CC. arsenigs. Natron zugefügt, bis das Stärkepapiert nicht mehr gefärbt wurde. Von Jodlösung wurden 1,1 CC. verbraucht. Die übrigbleibenden 15,9 CC. arsenigs. Natron entsprechen (da 1 CC. = 0,00354 Grm. Chlor) 0,056286 Grm. Chlor, welche in 25 CC. (in 100 also 0,225 Grm.) enthalten sind. Zur Prüfung von käuflichem Jod zerreibt man ein bestimmtes Gewicht desselben mit ein wenig von der Lösung des arsenigs. Natrons, läfst letztere sodann zufließen bis zum Verschwinden der gelben Farbe und titrirt mit Jodlösung nach dem Zusatz von Stärkekleister.

Die von Streng (1) angegebene Methode der Brauneisenprüfung ist, wie Mohr bemerkt und Streng (2) auch zugiebt, aus dem Grunde unbrauchbar, weil das im Brauneisen stets vorhandene Eisenoxyd ebenfalls oxydirend auf das Zinnchlorür wirkt. Eine Auflösung von Eisenchlorür entfärbt Jodstärke nicht; mit Jodkaliumkleister und Eisenchlorid entsteht sogleich die blaue Jodstärkereaction und diese wird durch keinen Ueberschuß von Eisenoxydulsalz weggenommen, wohl aber durch Zinnchlorür.

A. Bopp (3) hebt den Einfluß hervor, welchen die Verdünnung der Flüssigkeit bei den von Streng (4) empfohlenen volumetrischen Bestimmungen habe. Je ver-

(1) Jahresber. f. 1854, 720. — (2) In der S. 763 angef. Abhandl.  
— (3) Pharm. Centr. 1855, 468. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1854, 716.

Volumetri-  
sche Analyse.

dünnter die Lösung des Zinnchlorürs angewendet werde, desto weniger sei von der Lösung des sauren chroms. Kalis zum Eintreten der Jodreaction erforderlich. Auch findet Bopp, daß bei der Kupferbestimmung nach Streng (1) der Stärkezucker einen reducirenden Einfluss auf das chroms. Kali ausübe, so daß der Kupfergehalt bis zu 10 pC. höher ausfallen könne.

F. Kefslor (2) zeigt dagegen in einer Reihe umsichtig ausgeführter Versuche, daß die Fehlerquelle bei dem Streng'schen Verfahren nicht abhängig ist von einer größeren oder geringeren Menge von Wasser, also der Concentration der Lösungen, sondern von dem vom Wasser absorbirten Sauerstoff, der von geringerem, kaum bemerklichem Einfluss ist bei Eisenoxydullösungen, während Zinnoxidul sich so schnell mit dem in Wasser gelösten Sauerstoff vereinigt, daß bei Anwendung größerer Mengen lufthaltigen Wassers die Genauigkeit der Resultate erheblich beeinträchtigt wird.

Auch W. Casselmann (3) hat in Beziehung auf die Anwendbarkeit der Streng'schen Methode eine Reihe von Versuchen angestellt. Er findet, daß nur in concentrirteren Lösungen (bei 0,6 Gewichtsprocenten schwefliger Säure in der Gesamttlüssigkeit) die Einwirkung der schwefligen Säure auf die Chromsäure der Formel  $3 \text{SO}_2 + 2 \text{CrO}_3 = 3 \text{SO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$  entspreche, daß aber mit zunehmender Verdünnung (von 0,25 Gewichtsprocenten an schwefliger Säure in der gesammten Flüssigkeit abwärts) die zur Titrirung einer und derselben Menge schwefliger Säure erforderliche Menge an zweifach-chroms. Kali abnehme, ferner, wie aus Titrirungen mit Jodlösung hervorgeht, daß der vom Wasser, und selbst von größeren Mengen desselben, absorbirte Sauerstoff ohne Einfluss auf die schweflige Säure

(1) Jahresber. f. 1854, 719. — (2) Pogg. Ann. XCVI, 332; im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 186. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 129; im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 179.

hierbei ist. Er nimmt an, daß bei einem gewissen Grade der Verdünnung schweflige Säure und Chromsäure neben einander existiren können, ohne auf einander zu wirken. Die gleiche Beobachtung machte Casselmann in Betreff des Verhaltens der Chromsäure zur Jodwasserstoffsäure, was bei der von Streng in Vorschlag gebrachten Methode ebenfalls zu berücksichtigen ist. Bei hinreichender Verdünnung können Jodwasserstoff und Chromsäure ohne gegenseitige Einwirkung neben einander bestehen. Hinsichtlich der Einwirkung des Zinnchlorürs auf Chromsäure schließt Casselmann aus seinen Versuchen, daß, wenn man Chromsäure zur volumetrischen Bestimmung einer Zinnchlorürlösung von solcher Concentration anwende, daß nach dem Zusatz sämtlicher Reagentien der Zinngehalt der gesammten Flüssigkeitsmenge etwa 1 pC. betrage, man richtige Resultate erhalte. Je mehr jedoch die Flüssigkeit verdünnt werde, desto mehr nehme die zur scheinbaren Oxydation des Zinnoxiduls erforderliche Menge Chromsäure ab, und es scheine auch hier keine Grenze zu geben, an welcher diese Abnahme aufhört. — Die vorstehend erwähnten Versuche von Kefler enthalten den Schlüssel hierzu.

Volumetri-  
sche Analyse.

A. Streng (1) benutzt nun die schon von Duflos zur Bestimmung des *Eisens* vorgeschlagene Umsetzung des Eisenchlorids mit Jodkalium:  $\text{Fe}_2\text{Cl}_3 + 3 \text{KJ} = 2 \text{FeJ} + 3 \text{KCl} + \text{J}$  in folgender Weise zur volumetrischen Ermittlung dieses Metalls. Die das Eisen enthaltende Substanz wird in Salzsäure gelöst und für den Fall, daß sie Oxidul enthält, mit einigen Körnchen chlors. Kali's so lange gekocht, bis der Chlorgeruch vollständig verschwunden ist. Darauf verdünnt man die Flüssigkeit mit kaltem Wasser, fügt eine Lösung von Jodkalium im Ueberschuß

(1) Pogg. Ann. XCIV, 493; Dingl. pol. J. CXXXVI, 353; Chem. Gaz. 1855, 191. 214; im Ausz. J. pr. Chem. LXV, 184; Pharm. Centr. 1855, 407.

Volumetri-  
sche Analyse.

hinzu, und setzt aus einer Bürette eine verdünnte Lösung von Zinnchlorür zu, deren Gehalt man vorher mittelst einer titrirten Lösung von saurem chroms. Kali ermittelt hatte. Die durch freies Jod braun gefärbte Eisenlösung wird während des Zusatzes von Zinnchlorür immer heller gefärbt. Ist nur noch wenig freies Jod vorhanden, so fügt man klare Stärkelösung und dann vorsichtiger das Zinnchlorür zu, indem man nach jedem hineinfallenden Tropfen gut umrührt, bis die Entfärbung stattgefunden hat. Streng erwähnt, diese Bestimmungsweise sei nur dann vortrefflich, wenn eine hinlängliche Menge von Jodkalium vorhanden sei, während bei Gegenwart einer nur kleinen Menge dieses Salzes das Auftreten der Jodstärke nicht das Reactionsende anzeige. Den Procentgehalt an metallischem Eisen erfährt man aus der Formel:

$$x = \frac{100 \cdot 6 \text{ Fe} \cdot c}{A \cdot \text{KO}, 2 \text{ CrO}_3} \cdot \frac{\text{CG}}{g},$$

worin  $c$  den Gehalt der Chromlösung in 1 CC.,  $G$  die Anzahl der bis zur Entfärbung zugesetzten CC. Zinnlösung,  $g$  die Anzahl der zur Probe auf ihren Zinngehalt angewandten CC. Zinnlösung,  $C$  die Anzahl der zur Oxydation von  $g$  Zinnlösung dienenden CC. Chromlösung und  $A$  die angewendete Substanz bedeutet.

Da Antimonsäure durch einen Ueberschuß von Zinnchlorür bei 40° vollständig zu Antimonoxyd reducirt wird ( $\text{SbO}_3 + 2 \text{ SnO} = \text{SbO}_2 + 2 \text{ SnO}_2$ ), so gründet Streng hierauf eine volumetrische Bestimmungsweise des *Antimons*. Man löst die antimonhaltige Substanz in Salzsäure, wenn erforderlich unter Zusatz von Weinsäure, erwärmt mit chlors. Kali bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs und versetzt nun die etwas über 40° warme Flüssigkeit mit einer bekannten Menge titrirter Zinnlösung. Nach 5 Minuten fügt man 3 Tropfen Jodkalium und Stärkekleister zu und ermittelt nun den Ueberschuß des Zinnchlorürs mittelst der Chromlösung.

Streng prüfte diese Methode mit Brechweinstein auf <sup>Volumetri-  
sche Analyse.</sup> ihre Genauigkeit; es ist aber einleuchtend, daß ein Eisengehalt der Substanz dieselbe unbrauchbar macht, man müßte denn das Antimon vom Eisen mittelst Schwefelammonium trennen. — Arsensäure wird nach Streng's Versuchen durch Zinnchlorür bei 40 bis 50° nicht reducirt, weshalb sich Antimon neben Arsen nach obigem Verfahren bestimmen läßt.

F. Kefler (1) hat ebenfalls eine volumetrische Methode zur Bestimmung des Arsens und Antimons beschrieben, welche sich — wie die schon länger bekannte Chlorkalk- und Braunsteinprobe (2) — auf die Anwendung titrirter Lösungen von Chromsäure und Eisenoxydul gründet. Arsenige Säure und Antimonoxyd haben die gemeinschaftliche Eigenschaft, in *sauren* Lösungen von Chromsäure zu Arsensäure und Antimonsäure oxydirt zu werden. Vermischt man aber eine Auflösung, welche Chromsäure und Arsensäure oder Antimonsäure enthielt, mit einem Eisenoxydulsalz, so wirkt letzteres nur reducirend auf die Chromsäure, nicht aber auf Arsen- oder Antimonsäure.

Zur Bestimmung des *Arsens* versetzt man seine Lösung, welche es in der Form von arseniger Säure enthält, mit einer titrirten Lösung von saurem chroms. Kali bis zur vorwiegenden und bleibenden gelbgrünen Färbung; sodann fügt man eine titrirte Lösung von Eisenoxydulsalz zu, bis ein herausgenommener Tropfen mit verdünntem Ferridcyankalium eine blaue Fällung giebt. Endlich fügt man wieder sehr allmähig Chromsäurelösung zu, bis die durch Ferridcyankalium erzeugte blaue Fällung gerade verschwindend wird, wobei die Lösungen natürlich so verdünnt sein müssen, daß die grüne Farbe des Chromoxyds die Wahrnehmbarkeit der blauen Fällung nicht beeinträchtigt. Durch Abzug der verbrauchten Eisenoxydul-

(1) Pogg. Ann. XCV, 204; im Auss. Pharm. Centr. 1855, 499; J. pf. Chem. LXVI, 182. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 634.

Volumetri-  
sche Analyse.

lösung äquivalenten Meng. Chromsäurelösung von der ganzen verbrauchten Menge der letzteren erfährt man die Menge Chromsäure, welche zur Oxydation der arsenigen Säure gedient hatte. — Die titrirte Chromsäurelösung enthält in einem Liter 6,19 Grm. saures chroms. Kali und 10 Grm. Schwefelsäurehydrat; 1 CC. derselben entspricht dann 1 Milligramm. Sauerstoff. Die Eisenoxydulösung hat die Stärke, daß sie sich Volum für Volum mit der Chromsäurelösung umsetzt; um sie gegen den Einfluß des Sauerstoffs der Luft zu schützen, bringt Kefler die Vorrathsf Flasche der Lösung mit der Bürette durch 2 Röhren in Verbindung, von denen eine durch einen Hahn verschließbare die Flüssigkeit zuführt, während die andere in den Luftraum der Flasche mündet. Letzterer communicirt mit der äußeren Luft durch ein U-Rohr, welches mit Salzsäure befeuchtete Kupferdrehsphäre enthält. Eisenchlorürlösungen halten sich so Monate lang in unveränderter Stärke. Arsensaure Salze behandelt Kefler zur Ueberführung in arsenige Säure mit schwefliger Säure, Schwefelarsen dagegen mit einer salzs. Lösung von Quecksilberchlorid (auf 1 Th. arsenige Säure etwa 20 Th. des Chlorids), bis der Niederschlag eine rein weiße Farbe angenommen hat. Dreifach- wie Fünffach-Schwefelarsen zersetzt sich mit Quecksilberchlorid nach der Gleichung :  $2 \text{AsS}_3 + x + 9 \text{HgCl} + 6 \text{HO} = 2 \text{AsO}_3 + 3 (2 \text{HgS}, \text{HgCl}) + 6 \text{HCl} + x \text{S}_2$ . Bei der Titrirung ist die in der Flüssigkeit suspendirte Quecksilberverbindung ohne Einfluß auf das Resultat.

Die Bestimmung des *Antimons* geschieht in derselben Weise wie die des Arsens; man kann aber hierzu nur salzsaure, von organischen Substanzen freie Auflösungen des Antimonoxyds anwenden. Die Lösung muß so viel freie Säure enthalten, daß die Chromsäurelösung kein Antimonoxyd ausfällt. Nach der Oxydation mit Chromsäure verdünnt man mit viel Wasser, zur Ausfällung des größten Theils der Antimonsäure, und titirt dann weiter mit Eisenoxydul- und Chromsäurelösung. Schwefelantimon löst

man in heißer Salzsäure und entfernt den Rest des Schwefelwasserstoffs durch einige Tropfen Quecksilberchlorid.

Volumetrische Analyse.

Zur volumetrischen Bestimmung des *Eisens* verwendet Kefler als Reductionsmittel (statt der bisher gebräuchlichen schwefligen Säure oder des Zinks) Zinnchlorür. Vermischt man eine saure Auflösung von Eisenchlorid mit Zinnchlorür, so wird erstere in der Wärme rasch farblos. Fügt man jetzt einen Ueberschufs von Quecksilberchlorid zu, so entsteht (aus dem überschüssigen Zinnchlorür) Zinnchlorid und Quecksilberchlorür, während das Eisenoxydulsalz unverändert bleibt, welches dann mit Chromsäurelösung volumetrisch ermittelt wird. Die bei Auflösung von metallischem Eisen sich ausscheidende Kohle wird durch Chromsäure ebenfalls oxydirt und bedingt demnach einen Fehler.

H. Vohl (1) wiederholt den von Himly (2) schon vor 14 Jahren gemachten Vorschlag, das unterschwefl. Natron als allgemeineres Scheidungsmittel für Metalle zu benutzen. Von dem von Vohl beschriebenen Verhalten des unterschwefl. Natrons gegen schwere Metalloxyde (3) ist das Meiste seit lange bekannt, und die von ihm angegebene Trennungsmethode des Arsens oder des Antimons vom Zinn, welche darauf beruht, daß die beiden ersteren Metalle bei Gegenwart von freier Salzsäure in der Siedehitze durch unterschwefl. Natron gefällt, das Zinn aber nicht gefällt werde, bedarf einer genaueren Prüfung, als sie, wie es scheint, von Vohl angestellt worden ist. Da eine Auflösung von unterschwefl. Natron mit Zink und Salzsäure bekanntlich Schwefelwasserstoff entwickelt, so empfiehlt Vohl dieselbe als Schwefelwasserstoffquelle.

Unterschwefl. Natron als Scheidungsmittel.

E. Reichardt (4) hat einen Aufsatz über die Berechnungen bei der indirecten chemischen Analyse geschrieben.

Indirecte Analyse.

(1) In der S. 304 angef. Abhandl. — (2) Ann. Ch. Pharm. XLIII, 150. — (3) Vgl. S. 304 ff. — (4) Arch. Pharm. [2] LXXXIII, 257.



Complementär-  
Colorimeter.

Alex. Müller (1) hat eine weitere Mittheilung gemacht über das von ihm construirte und „Complementär-colorimeter“ genannte Instrument, dessen nächster Zweck die quantitative Analyse chemischer Verbindungen durch Farbenmessung der betreffenden Lösungen ist. Wie schon in einem früheren Bericht (f. 1853, 703) müssen wir auf die keinen Auszug gestattende Abhandlung verweisen, und erinnern nur noch an die S. 270 erwähnte Folgerung Gladstone's bezüglich der Versuche, quantitative Bestimmungen auf die Färbung von Flüssigkeiten zu basiren.

Sauerstoff.

E. H. v. Baumhauer (2) hat die von ihm erdachte und früher schon (Jahresber. f. 1854, 740) vorläufig erwähnte Methode zur directen Bestimmung des Sauerstoffs in stickstofffreien organischen Verbindungen mit einigen Modificationen auch auf die Analyse stickstoffhaltiger organischer Verbindungen ausgedehnt. — Die an beiden Enden offene Verbrennungsröhre wird in folgender Weise gefüllt:  $\frac{1}{2}$  Decimeter Kupferoxyd;  $\frac{1}{2}$  Decimeter Kupferoxyd mit einer gewogenen Menge reinen chlors. Kali's (von welchem man vorher genau die Sauerstoffmenge ermittelt hat, welche es liefert) gemischt;  $\frac{1}{2}$  Decimeter Kupferoxyd mit der zu analysirenden Substanz; 1 Decimeter Kupferoxyd und ein Asbestpfropf; 1 Decimeter erbsengroße Porcellanstücke und ein Asbestpfropf; 3 bis 4 Decimeter Kupferdrehsphäre. Die Oeffnung der Röhre, wo das metallische Kupfer liegt, communicirt mit der Chlorcalciumröhre und einem von Baumhauer construirten Kaliapparat, welcher für diese Analysen den Vortheil hat, daß er die Gassäulen nicht trennt, keinen Druck ausübt und keine Feuchtigkeit an den trockenen Gasstrom abgiebt (3). Das eine Ende steht

(1) J. pr. Chem. LXVI, 198; auch in einer ausführlicheren kleinen Schrift: Das Complementär-Colorimeter, Chemnitz 1854. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLV, 327; Instit. 1855, 219. — (3) Nach einer Zeich-

mit einem Gasometer, welches Stickstoff, das andere mit Sauerstoff. einem Gasometer, welches Wasserstoff enthält, in Verbindung. (Beide Gase müssen durch Röhren treten, welche sie reinigen, ebenso durch Röhren mit metallischem Kupfer, um jede Spur von Sauerstoff zu entfernen.) Sodann leitet man Wasserstoffgas durch den Apparat und erhitzt das (vom Kupferoxyd durch Asbest und Porcellan getrennte) metallische Kupfer, um jede Spur von Oxyd zu entfernen. Der Wasserstoff wird sodann durch Stickstoff verdrängt, während die Verbrennungsröhre ihrer ganzen Länge nach in einem Sandbad mäfsig erhitzt wird, um jede Spur Feuchtigkeit zu entfernen. Man wägt sodann die Chlorcalciumröhre und den Kaliapparat, schaltet sie von neuem wieder ein und beginnt mit der Verbrennung, indem man zuerst das metallische Kupfer, die Porcellanstücke, das Kupferoxyd und endlich das die Substanz enthaltende Kupferoxyd gleichzeitig mit dem chlors. Kali erhitzt. Nach der Verbrennung und der vollkommenen Zersetzung des chlors. Kali's öffnet man den bis dahin verschlossen gewesenen Hahn und leitet Stickstoff durch den Apparat, bis zum Erkalten desselben. Während das Stickgas hindurchströmt, nimmt man den Chlorcalcium- und Kaliapparat ab, wägt sie und schaltet eine neue gewogene Chlorcalciumröhre ein. Man leitet nun einen Wasserstoffstrom durch den Apparat, indem man von Neuem das metallische Ku-

nung in den Ann. ch. phys. [8] XLV, 331 besteht der Apparat aus zwei mit einander durch eine weite Oeffnung verbundenen und (um das Stehen zu ermöglichen) unten etwas eingedrückten Kugeln. An jede der Kugeln ist nach oben eine Röhre angeblasen; die eine Röhre (durch welche die Gase eintreten) verlängert sich bei geradem Stand des Apparats bis nahe an die Oberfläche der die Kugeln halb erfüllenden Kalilauge; bei geneigtem Stand des Apparats (wo diese Kugel tiefer steht) taucht diese Röhre unter das Niveau der Lauge. Die Röhre an der andern Kugel (durch welche die Gase austreten) ist ganz, die andere nur halb mit Kalistücken gefüllt.

**Sauerstoff.** pfer erhitzt, welches allen den Sauerstoff des chlors. Kali's absorbiert hat, der nicht zur Kohlensäure- und Wasserbildung diente. Das gebildete Kupferoxyd wird durch den Wasserstoff reducirt und das hierdurch entstehende Wasser von dem Chlorcalciumrohr aufgenommen und gewogen. Der in der Substanz enthaltene Stickstoff tritt natürlich in Gasform aus dem Apparat. Will man hierbei auch den Stickstoffgehalt der Substanz ermitteln, so hat man nur die beiden Extremitäten des Apparats mit graduirten Glocken zu versehen, deren eine, zwischen dem Hahn und der Verbrennungsröhre befindliche, nach der ersten Wägung der Chlorcalciumröhre und des Kaliapparates mit Stickgas gefüllt wird, während die andere fast ganz in Quecksilber taucht. Nach vollkommenem Erkalten misst man die Gase; der nach der Verbrennung gefundene Ueberschuss ist der Stickstoff der Substanz. Die Apparate werden dann von Neuem gewogen und wie vorhin angegeben das Kupferoxyd reducirt.

**Wasser.** Zur Bestimmung des Wassers in leicht Sauerstoff aufnehmenden, aber weder Ammoniak noch organische Substanzen enthaltenden Verbindungen empfiehlt H. Vohl (1), dieselben mit einem bekannten Gewicht durch Schmelzen entwässerten sauren chroms. Kali's und mit Wasser zu mischen und im Luftbade bei 200° oder darüber zu trocknen, wo dann der Gewichtsverlust nur die Wassermenge angebe. Bei manchen Verbindungen, wie z. B. Eisenoxydulsalzen, sei neutrales chroms. Kali anzuwenden.

**Prüfung des Wassers.** Die Leser des Jahresberichts kennen die Methode von Clark (2) zur Prüfung des Wassers auf seine Härte, d. h. auf seinen Gehalt an Salzen der alkalischen Erden, mittelst einer titrirten weingeistigen Seifenlösung. Eine Reihe von Versuchen, die unter Fehling's Leitung angestellt wur-

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 216; J. pr. Chem. LXVI, 180; Pharm. Centr. 1855, 410. — (2) Jahresber. f. 1850, 608; auch ausführlich in Bolley's Handb. d. techn.-chem. Untersuchungen, 1853, S. 36.

den (1), haben die Brauchbarkeit dieses Verfahrens festgestellt. Es wird in England allgemein angewendet; in diesem Jahresbericht (2) wurde z. B. angeführt, daß Graham, Miller und Hofmann nach diesem Verfahren die Härte verschiedener Londoner Wasser ermittelt haben. Unter dem Titel »über Hydrotimetrie« (Wasserpreismessung), »oder neue Methode zur Analyse von Quell- und Flußwassern« haben zwei französische Chemiker, Boutron und F. Boudet, der Pariser Academie der Wissenschaften eine Abhandlung eingereicht (3) (als Berichterstatter sind Thénard, Dumas und Pelouze genannt), worin das Clark'sche Verfahren als ein neues, von ihnen ermitteltes beschrieben wird. Nur die in den Arbeiten von Descroizilles und Gay-Lussac liegende fruchtbare Idee hat die genannten Chemiker (nach ihrer Angabe) zur Auffindung ihrer neuen Methode (oder vielmehr des neuen Namens dafür) inspirirt. Die Pariser Academie der Wissenschaften (4) hat Boutron und Boudet für diese Leistung einen Preis (von 2000 Franken) zugesprochen, unter ausdrücklicher Hervorhebung, daß sie damit nicht dieser Chemiker hydrotimetrische Ansichten im Allgemeinen, sondern nur das (Clark'sche) Verfahren, die Kalk- und Magnesiasalze im Wasser zu bestimmen, anerkennen wolle. Daß die Methode lange bekannt und sehr verbreitet ist, findet sich eben so wenig als Clark's Name erwähnt.

W. Mayer (5) giebt für die Zweckmäßigkeit der Kohlenstoff.

(1) Jahresber. f. 1852, 741. — (2) Jahresber. f. 1851, 651. — (3) Compt. rend. XL, 679; Instit. 1855, 114; Cosmos VI, 465; Pharm. Centr. 1855, 348. Einen ausführlichen Auszug der vollständigen Beschreibung (Nouvelle [!] méthode pour déterminer les proportions des matières en dissolution dans les eaux douces et de rivières, par MM. Boutron et Boudet; Paris 1856) gab Bussy im J. pharm. [3] XXX, 18; auch hier ist mit keinem Worte erwähnt, daß die nouvelle méthode längst bekannt und angewendet und in einzelnen Ländern wahrhaft populär ist. — (4) Compt. rend. XLII, 142; Instit. 1856, 41. — (5) Ann. Ch. Pharm. XCV, 204; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 382.

**Kohlenstoff.** schon früher von Liebig empfohlenen und von Richardson bei der Analyse von Steinkohlen, von Soubeiran bei der Analyse von Zuckerverbindungen angewendeten Methode der Verbrennung organischer Verbindungen mit chroms. Bleioxyd, welchem etwa  $\frac{1}{4}$  seines Gewichts saures chroms. Kali beigemischt ist, einige Zahlenbelege. Die Verbrennung ist eben so vollständig, wie die im Sauerstoffgasstrom, während die Apparate und die Ausführung den Vorzug der größeren Einfachheit haben. Der einzige Nachtheil ist der, daß man eine Verbrennungsröhre nur einmal brauchen kann. Besonders vortheilhaft ist ein solches Gemenge von chroms. Bleioxyd und chroms. Kali bei der Analyse von Verbindungen der Alkalien oder der alkalischen Erden mit stickstofffreien oder stickstoffhaltigen organischen Substanzen. Man verfährt bei der Ausführung der Analyse ganz so wie mit chroms. Bleioxyd allein. Bei stickstoffhaltigen Substanzen, welche viel Stickoxydgas liefern, muß man eine 7 bis 8" lange Schichte von metallischem Kupfer vorlegen. — Man füllt, nachdem die Mischung in die Verbrennungsröhre gebracht ist, den vorderen Theil derselben zweckmäßig mit stark geglühtem körnigem Kupferoxyd, das den sich entwickelnden Gasen eine größere Oberfläche als das chroms. Bleioxyd bietet. Gegen Ende der Verbrennung giebt man starkes Feuer, wo die Mischung vollkommen schmilzt. Die Verbrennungsröhre ist mit Messingblech zu umwickeln.

Bei der Kohlenstoffbestimmung der Verbindungen organischer Säuren mit solchen Basen, welche, wie Kalk, einen Theil des Kohlenstoffs als Kohlensäure in der Verbrennungsröhre zurückhalten, bringt Piria (1) die Verbindung in einem Platinschälchen in die Röhre und bestimmt dann nach beendigter Verbrennung die in dem Rückstand noch enthaltene Kohlensäure in der Art, daß er denselben durch Glühen mit Schwefelsäure in ein neutrales schwefels. Salz

(1) Cimento I, 18.

verwandelt, wo sich nun, wenn das Gewicht des Rückstandes bekannt ist, mit Leichtigkeit die darin vorhanden gewesene Kohlensäure und folglich der Kohlenstoff berechnet. Kohlenstoff.

C. Brunner (1) benutzt die von R. E. und W. B. Rogers (2) gemachte Beobachtung, daß Graphit und Diamant durch Behandlung mit saurem chroms. Kali und Schwefelsäure zu Kohlensäure oxydirt werden, zu einer Methode der Bestimmung des Kohlenstoffs. Er überzeugte sich durch vorläufige Versuche, daß der Kohlenstoff organischer Substanzen bei Anwendung eines bedeutenden Ueberschusses an chroms. Kali vollständig in Kohlensäure verwandelt wird; die Menge des zuzufügenden Wassers ist abhängig von der Löslichkeit der zu analysirenden Substanz, so wie von ihrer leichteren oder schwierigeren Zersetzbarkeit. Unlösliche und besonders sehr kohlenstoffreiche Substanzen (Steinkohle, Holzkohle u. s. w.) erfordern concentrirte Säure, während leicht lösliche und leicht zersetzbare Körper, wie Zucker, Gummi, organische Säuren, größere Verdünnung erfordern, indem sonst die Wirkung zu heftig ist. — Das Verfahren, welches Brunner empfiehlt, ist folgendes: Die Mischung wird in eine kleine tubulirte, 60 bis 80 CC. fassende Retorte gebracht, die so aufgestellt ist, daß der Hals etwas aufwärts gerichtet steht, damit die durch Abkühlung condensirte Flüssigkeit wieder in die Retorte zurückfließt, die Concentration der Flüssigkeit daher nicht merklich verändert wird. In den Tubulus der Retorte ist eine rechtwinkelig gebogene Glasröhre eingesetzt, deren innerer Schenkel in die Flüssigkeit taucht; das äußere Ende ist in eine feine, während des Versuchs geschlossene Spitze ausgezogen. An die Mündung des Retortenhalses wird mittelst einer Caoutchouc-röhre eine etwa 3 Fuß lange Glasröhre

(1) Pogg. Ann. XCV, 379; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 625; J. pr. Chem. LXVII, 11. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 383; vgl. auch Bolley in Ann. Ch. Pharm. LVI, 121 f.

**Kohlensstoff.** angepaßt, die in ihrer Mitte unter einem stumpfen Winkel so gebogen ist, daß, während die eine der Retorte zugekehrte Hälfte die Richtung des Retortenhalses hat und gleichsam die Verlängerung desselben bildet, die andere horizontal liegt. Diese letztere enthält Bimssteinstückchen mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet. Ihr Ende ist durch Caoutchouc oder mittelst eines Korks mit dem zur Absorption der Kohlensäure bestimmten Gefäße verbunden. Dieses besteht in einer weiteren (14 Centim. langen und 2 Centim. weiten) und in einer engeren (in der Hälfte ihrer Länge zu einer Kugel aufgeblasenen) Glasröhre, die zusammengelöthet sind. Der weitere Theil enthält Aetzkalk, mit Kalilauge abgelöscht, so daß er ein lockeres, nur leicht zusammengeballtes Pulver bildet; der engere Theil enthält, durch Baumwolle getrennt, mit Schwefelsäure befeuchteten Bimsstein. Eine solche Röhre absorbirt 1 bis 1,5 Grm. Kohlensäure vollkommen. Sie steht mit einem Kalkwasser enthaltenden Fläschchen und einem Aspirator in der Art in Verbindung, daß man während der Operation die Gasentwicklung reguliren und auch nach derselben Luft durch den Apparat saugen kann. Man bringt nun die Substanz mit der erforderlichen Menge des chroms. Kali's in die Retorte, fügt die erkaltete Mischung von Schwefelsäure und Wasser zu und verschließt den Tubulus. Bei manchen Substanzen tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur die Zersetzung ein, andernfalls erwärmt man gelinde und leitet die Gasentwicklung so, daß alle 2 bis 1 Secunde eine Gasblase durch das Kalkwasser geht. Zuletzt erhitzt man die Flüssigkeit 5 bis 10 Minuten lang zum vollen Sieden. Nach Beendigung des Kochens wird sogleich die Spitze der in den Tubulus der Retorte eingesetzten Glasröhre abgebrochen und mittelst des Aspirators so langsam Luft (etwa 300 bis 400 CC.) durch den Apparat gesaugt, daß alle Secunden eine Blase durch das Kalkwasser geht. Die vorher tarirte Absorptionsröhre wird nun gewogen und sodann dieselbe — da es eintreten kann, daß die Oxy-

dition der Substanz noch nicht vollendet ist — nochmals <sup>Kohlenstoff.</sup> unter Wiederholung der ganzen Operation vorgelegt. Von Brunner in dieser Weise mit Holzkohle, Steinkohle, Lampenrufs angestellte Kohlenstoffbestimmungen gaben unter sich sehr gut übereinstimmende Resultate. Es wurden auf 0,200 bis 0,300 Grm. dieser Substanzen 5 Grm. saures chroms. Kali, 15 bis 24 CC. Schwefelsäure und 5 bis 6 CC. Wasser angewendet. Zur Bestimmung des Kohlegehalts im Gußeisen behandelt man 2 Grm. desselben mit 12 Grm. saurem chroms. Kali, 9 CC. Schwefelsäure und 60 CC. Wasser, wie oben angegeben, verdünnt sodann den Retorteninhalt in einem Becherglas mit dem 8- bis 10 fachen Vol. Wasser und decantirt nach 10 bis 12 Stunden die klare Lösung von dem Graphitrückstand. Dieser wird nun mit möglichst wenig Wasser in die Retorte zurückgespült, etwa 5 Grm. chroms. Kali, 15 CC. Schwefelsäure und 2 CC. Wasser zugefügt und wie anfangs so lange behandelt, als die Absorptionsröhre noch Gewichtszunahme zeigt. — Auch die Kohlenstoffbestimmung mit einigen organischen Verbindungen von bekannter Zusammensetzung (Holz, Stärke, Zucker, Salicin) gab unter sich wie mit der Formel stimmende Resultate. Die angewendeten Mengenverhältnisse waren auf 0,300 bis 0,500 Grm. der ersteren Substanzen 5 bis 7 Grm. chroms. Kali, 5 bis 10 CC. Schwefelsäure und 10 bis 15 CC. Wasser; bei Salicin wurden auf 0,5 Grm. Substanz 12 Grm. chroms. Kali, 8 CC. Schwefelsäure und 20 CC. Wasser angewendet. Auch mit Harzen gelingt die vollkommene Oxydation des Kohlenstoffs nach diesem Verfahren.

Bei der Analyse von Schiefspulver verfährt Brunner in folgender Weise: Man erhitzt etwa 5 Grm. Pulver in einem trockenen Luftstrom auf 100°, so lange Gewichtsabnahme stattfindet, zieht sodann in einer Schale mit warmem Wasser aus und filtrirt auf einem ebenfalls im Luftstrome getrockneten und mit der Glasröhre, worin es getrocknet wurde, tarirten Filtrum ab, und wäscht den Rückstand so lange aus, bis das Waschwasser keinen Salz-

Schiefspul-  
ver.



Schiefspul-  
ver.

gehalt mehr zeigt. Der aus Schwefel und Kohle bestehende Rückstand wird nun wieder bei 100° getrocknet und vier Portionen (von je 0,3 bis 0,4 Grm.) abgewogen. Zwei dieser Proben verwendet man zur Bestimmung der Kohle nach dem S. 773 ff. mitgetheilten Verfahren; die zwei anderen dienen zur Bestimmung des Schwefels. Zu dem Ende werden 0,3 Grm. davon mit 1 Grm. kohlens. Natron, 2 Grm. Salpeter und 10 Grm. Kupferoxyd genau gemengt in einem Platintiegel zum vollen Glühen erhitzt und nach dem Erkalten mit Wasser ausgezogen. Die Flüssigkeit wird nun mit Salzsäure gesättigt und die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt, indem man von letzterem etwa doppelt so viel als nöthig zufügt. Hierauf wird kohlens. Natron bis zur deutlich alkalischen Reaction zugesetzt, und der nun leicht zu filtrirende Niederschlag von kohlens. und schwefels. Baryt auf dem Filtrum einmal mit heißem Wasser ausgewaschen, sodann mit dem Filtrum in dem Glas, worin die Fällung geschah, mit verdünnter Salzsäure eine Stunde lang digerirt, von Neuem filtrirt und mit heißem Wasser ausgewaschen. Schwefel und Kohle werden sonach direct, der Salpeter indirect bestimmt. Man erhält dabei stets einen Verlust von 2 bis 4 pC., der von den Aschenbestandtheilen so wie dem Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt der Kohle herrührt.

Kohlensäure.

A. Mayer (1) beschrieb eine Modification des Apparats von Will und Fresenius zur Bestimmung der Kohlensäure, welche als eine Subvarietät der von Schaffner (2) angegebenen Construction betrachtet werden kann; eine andere Modification dieses Apparats ist S. 786 erwähnt.

R. Kersting (3) hat eine volumetrische Bestimmung der Kohlensäure angegeben, welche sich auf die durch dieselbe bewirkte Röthung des Lackmus gründet. 100 CC. reines Wasser mit 4 Tropfen Lackmustinctur bläusblau ge-

(1) Sill. Am. J. [2] XIX, 422; J. pr. Chem. LXVII, 63. — (2) Jahresber. f. 1852, 715. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 112.

färbt, werden violett durch 0,2 CC. (enthaltend 0,4 Milligrm. Kohlensäure. oder  $\frac{1}{500000}$  Kohlensäure) schwach perlendes kohlens. Wasser. Selbst in Lösungen, welche, wie Mineralwasser, neben freier Kohlensäure zweifach-kohlens. Alkalien oder Erden enthalten, wird das Lackmus durch einen geringen Ueberschufs an Kohlensäure noch violett gefärbt. Der zur deutlichen Färbung nöthige Säureüberschufs betrug in zwei Versuchen 0,4 bis 0,8 pC. der anwesenden Säure oder  $\frac{1}{5000}$  der ganzen Flüssigkeit bei einem Salzgehalt von etwa 1 pC. — Bei der Bestimmung der freien Kohlensäure in Mineralwassern, deren Gehalt an zweifach-kohlens. Salzen ohne Einfluss auf die Lackmusfärbung ist, geht Kersting von der Annahme aus, dass zur Aufhebung der sauren Reaction für je 2 Aeq. Kohlensäure 1 Aeq. Natron erforderlich sei. Bei genauer Neutralisation wird also die Menge einer zugesetzten Natronlösung das Mafs für die freie Kohlensäure sein. Flüssigkeiten, die wenig Kohlensäure enthalten, kann man mit verdünnter Natronlösung von bekanntem Gehalt unmittelbar bestimmen. Aufbrausenden Flüssigkeiten, wie Mineralwassern, setzt man eine bestimmte und überschüssige Menge concentrirter Aetznatronlösung auf einmal zu und neutralisirt dann mit verdünnter, auf die Natronlösung titrirter Schwefelsäure, wo die Differenz der nöthigen Säuremengen (1 Aeq.  $\text{SO}_3 = 2$  Aeq.  $\text{CO}_2$ ) die freie Kohlensäure giebt. — Zur Ausführung der Bestimmung hat man folgende Flüssigkeiten nöthig. 1. *Schwefelsäure* von 1 pC. Säuregehalt (1 CC. = 10 Milligrm.  $\text{SO}_3 = 11$  Milligrm.  $\text{CO}_2 = 5,5$  CC. kohlens. Gas bei 0° und 28 Zoll). 2. *Lackmustinctur*, frisch bereitet durch Uebergießen von Lackmus mit dem gleichen Vol. Wasser und Filtriren nach 24 Stunden. Zusatz von  $\frac{1}{10}$  Spiritus befördert die Haltbarkeit. 3. *Concentrirte Natronlauge* von bestimmtem Gehalt. Es ist nicht nöthig, dass dieselbe kohlensäurefrei ist. Ihr Gehalt wird in derselben Weise bestimmt wie eine Mischung dieser Lauge mit Mineralwasser. — Man setzt zu etwa 450 CC. reinem Wasser  $1\frac{1}{4}$  CC. Lackmus-

**Kohlensäure.** tinctur, fügt genau 5 CC. concentrirte Lauge und Wasser bis zu 500 CC. zu. Von dieser Mischung bringt man mit der Pipette 3 Proben von je 100 CC. in weisse Bechergläser von gleicher Glassorte, und versetzt die erste mit Schwefelsäure bis zur deutlichen Violettfärbung. Es muß dies am Tage, bei guter Beleuchtung und auf einer weissen Fläche als Unterlage geschehen. Die zweite Probe sättigt man mit grösserer Genauigkeit; man gießt die Säure aus der Bürette tropfenweise, bei stetem Umschwenken, so daß sich kein kohlens. Gas entwickeln kann; man wartet gegen Ende der Operation nach Zusatz jeder neuen Säuremenge 1 bis 2 Minuten, da die Farbenänderung sich erst nach Verlauf dieser Zeit vollendet hat. Durch Vergleichung der noch alkalischen Probe läßt sich so der Uebergang aus Blau in Violett bis auf  $\frac{1}{2}$  CC. Säure genau bestimmen. Die zu den genauesten Proben verbrauchte Säuremenge berechnet man auf 5 CC. Lauge. Bestimmt man in dieser Weise den Gehalt an freier Kohlensäure in einem Mineralwasser, so bedient man sich, um beim Zusammengießen einen Verlust an Gas zu vermeiden, an der Quelle genau desselben Apparats, wie bei der Kohlensäurebestimmung durch Wägung. In verkorkten Flaschen befindliche Mineralwasser kühlt man durch viertelstündiges Eintauchen in Wasser (von  $+ 4^{\circ}$  oder weniger) ab, zieht dann den Kork aus, ohne zu schütteln, und fügt sogleich die Lauge zu. In den meisten Fällen reichen 5 CC. Natronlauge auf 500 bis 600 CC. Wasser hin. Die Mischung, welche von ausgeschiedenen Erden trübe ist, gießt man in ein geräumiges Becherglas, das schon auf je 100 CC. Flüssigkeit 4 Tropfen ( $\frac{1}{2}$  CC.) Lackmustinctur enthält. Sollte die Mischung nicht alkalisch reagiren, so fügt man noch 5 CC. Lauge zu. Von der gemischten Flüssigkeit bringt man nun je 100 CC. in die bereitstehenden Bechergläser und neutralisirt nach Vorschrift. Wenn man das Volum des Mineralwassers durch nachträgliche Messung der Flasche bestimmt, so ergibt sich aus den gewonnenen Zahlen der Gehalt an freier

**Kohlensäure.** — Die Bestimmung der gebundenen Kohlen-<sup>Kohlensäure.</sup>säure läßt sich, nach Kersting, direct auf dem gewöhnlichen alkalimetrischen Wege mit titrirter Schwefelsäure ausführen, wo 1 Aeq. Schwefelsäure 2 Aeq. Kohlensäure, als zweifach-kohlens. Salz vorhanden, entspricht. Um die Reactionsgrenze recht scharf zu bestimmen, wirft Kersting gegen Ende der Sättigung nach Zusatz jeder neuen Menge Säure ein 1 Quadratcentimeter großes Blättchen ganz neutrales blaues Lackmuspapier in die Mischung, und trocknet dann dasselbe nach einigen Secunden auf Porcellan bei 100°. Der geringste Ueberschuß läßt das Papier violett; während die Mischung rein ziegelroth ist. Wenn man das Erwärmen des Lackmuspapiers umgehen will, so kann man mit eben so genauem Erfolg auch Malvenpapier (durch Eintauchen von feinem Filtrirpapier in eine heiß bereite weingeistige Tinctur der Blätter von *Malva arborea* erhalten) anwenden, welches von Kohlensäure gar nicht verändert, von einer Spur Salzsäure oder Schwefelsäure aber violett gefärbt wird.

**E. Mitscherlich** (1) hat bei Gelegenheit einer zweifelhaften Vergiftung, welche durch Phosphorlatwerge herbeigeführt sein sollte, auf Veranlassung des k. Preuss. Medicinalcollegiums Versuche zur Entdeckung des Phosphors angestellt, deren Hauptresultate die folgenden sind. Das empfindlichste Mittel, Phosphor zu entdecken, besteht darin, daß man die verdächtige Substanz, besonders wenn es Mehl ist, mit etwas Schwefelsäure und der nöthigen Menge Wasser versetzt und in einem Kolben in der Art der Destillation unterwirft, daß die Dämpfe durch ein Entbindungsrohr treten müssen, welches zuerst vertical aufwärts, dann horizontal, dann vertical abwärts gerichtet ist. Der abwärts laufende Schenkel steht in einem gewöhnlichen

Phosphor.

(1) J. pr. Chem. LXVI, 238; Dingl. pol. J. CXXXIX, 286; Arch. Pharm. [2] LXXXVI, 178; Chem. Centr. 1856, 113; J. pharm. [3] XXIX, 253.

**Phosphor.** gläsernen Kühlrohr. Da wo die Wasserdämpfe in den abgekühlten Theil des Rohrs eintreten, bemerkt man im Dunkeln fortdauernd das deutlichste Leuchten, gewöhnlich einen leuchtenden Ring. Man kann, wenn man 5 Unzen einer Masse der Destillation unterwirft, die nur  $\frac{1}{4}$  Gran, also nur 125000 Phosphor enthält, über 3 Unzen abdestilliren, was über  $\frac{1}{2}$  Stunde dauert, ohne daß das Leuchten aufhört. Diefes ist selbst noch der Fall, wenn nach halbstündigem Sieden die Masse im Kolben 14 Tage lang der Luft dargeboten war. Enthält die Flüssigkeit Substanzen, welche das Leuchten des Phosphors überhaupt verhindern, wie Aether, Alkohol oder Terpentinöl, so findet, so lange diese noch übergehen, kein Leuchten statt; da Aether und Alkohol jedoch sehr bald abdestillirt sind, so tritt auch das Leuchten sehr bald ein. Ein Zusatz von Terpentinöl, welche Beimengung bei forensischen Untersuchungen indessen nicht vorkommt, verhindert das Leuchten. Ammoniak ist wegen der zugefügten Schwefelsäure nicht störend. Am Boden der Flasche, in welche das Destillat abfließt, findet man Phosphorkügelchen. 5 Unzen einer Masse, welche  $\frac{1}{2}$  Gran Phosphor enthielt, gaben so viel Phosphorkügelchen, daß der zehnte Theil hinreichend war, um sie als Phosphor zu erkennen; bei forensischen Untersuchungen kann sowohl die Flüssigkeit, welche das Leuchten bei der Destillation zeigt, als auch das Destillat mit einem Theil der Phosphorkügelchen zur weiteren Prüfung vorgelegt werden. Bei der Destillation größerer Massen, welche große Mengen Phosphor enthalten, bildet sich durch Oxydation des übergehenden Phosphors so viel phosphorige Säure, daß sie durch salpeters. Silberoxyd und Quecksilberchlorid nachgewiesen und durch Salpetersäure in Phosphorsäure übergeführt werden kann. Mitscherlich hat sich überzeugt, daß bei der Destillation wässriger Lösungen von phosphoriger Säure oder Phosphorsäure in einem Apparat, welcher das Ueberspritzen nicht zuläßt, keine nachweisbare Spur einer dieser Säuren übergeht.

Wenn sich ein solches Destillat mit salpeters. Silberoxyd bräunt, oder mit Sublimat unter Bildung von Quecksilberchlorür trübt, so ist dies kein Beweis für die Gegenwart von phosphoriger Säure im Destillat (oder von Phosphor in der destillirten Masse), da verdünnte Phosphorsäure mit Staub destillirt dieselben Reactionen zeigt; eben so die über zersetzte thierische Stoffe, ein Stück eines verfaulten Magens z. B., abdestillirte Flüssigkeit. Mitscherlich hebt noch weiter hervor, daß die Auffindung eines Phosphorsäuregehaltes im Magen nicht — wie es in dem fraglichen Falle von dem Medicinalcollegium angenommen war — auf eine Vergiftung durch Phosphor hindeuten könne, da ein verfaulter (nicht ein frischer) Magen an Wasser lösliche phosphors. Salze abtrete und die gewöhnlichsten Nahrungsmittel nicht unbeträchtliche Mengen derselben enthalten.

Phosphor.

K. Graf (1) hat einige Versuche angestellt in Betreff der von Lipowitz (2) empfohlenen Methode der Nachweisung des Phosphors in Vergiftungsfällen. Er hält die Anwendung von Schwefel aus dem Grunde für überflüssig, da es leicht sei, den Phosphor in Substanz abzuscheiden, namentlich dann, wenn man den Speisebrei unterhalb der Siedehitze mit Salzsäure digerire.

Nach W. Wicke (3) läßt sich molybdäns. Bleioxyd als Reagens auf Phosphorsäure statt des molybdäns. Ammoniaks benutzen. Man prüft es zuvor durch Erwärmen mit Salzsäure unter Zufügen einiger Tropfen Ammoniak auf einen etwaigen Gehalt an phosphors. Salzen. Die auf Phosphorsäure zu prüfende Substanz wird mit wenig molybdäns. Bleioxyd, überschüssiger Salzsäure und wenig Ammoniak gekocht, wo sich bald der charakteristische gelbe Niederschlag bildet. Mit Schwefelsäure entsteht derselbe ebenfalls, nicht aber oder nur sehr langsam mit Sal-

Phosphorsäure.

(1) Vierteljahrschr. pr. Pharm. IV, 61. — (2) Jahresber. f. 1858, 641.  
— (3) In der S. 373 angef. Abhandl.

Phosphor-  
säure.

petersäure. Am Zweckmäßigsten ist Salzsäure, da das Chlorblei gelöst bleibt. In einer Flüssigkeit, welche Schwefelwasserstoff enthält, zerstört man denselben vorher durch Kochen mit Königswasser.

Versetzt man eine salpeters. Auflösung eines phosphors. Salzes, dessen Basis ein Alkali, eine alkalische Erde oder Magnesia ist, mit einer Auflösung von salpeters. Eisenoxyd (oder, doch weniger zweckmäßig, von salpeters. Thonerde), die wenigstens so viel von dem Oxyd enthält, um die ganze Menge der Phosphorsäure zu binden, verdampft dann das Gemenge zur Trockne und erhitzt den Rückstand auf eine bestimmte Temperatur (die bei Abwesenheit von Magnesia 250° betragen, bei Anwesenheit derselben aber 175 bis 180° nicht übersteigen darf) und so lange noch Dämpfe von Salpetersäure entweichen, so enthält jetzt der Rückstand die genannten Basen als in Wasser lösliche salpeters. Salze, das Eisenoxyd (oder die Thonerde) dagegen als unlösliches phosphors. Salz. Hierauf beruht eine von J. Weeren (1) vorgeschlagene Methode der Trennung der Phosphorsäure von den genannten Basen. Sie gelingt nur, wenn neben Phosphorsäure keine andere stärkere Säure als Salpetersäure zugegen ist. Die Menge des zuzufügenden Eisenoxyds muß etwa 2- bis 3mal größer sein, als die der vorhandenen Phosphorsäure, und wendet man eine Eisenoxydlösung von bekanntem Gehalt an, so erhält man die Menge der Phosphorsäure einfach aus der Differenz der Gewichte des in Wasser unlöslichen Rückstandes und des zugefügten Oxyds, vorausgesetzt, daß die untersuchte Verbindung frei war von Manganoxyd, Eisenoxyd oder Thonerde. Sind letztere in einer Menge vorhanden, die hinreicht, die Phosphorsäure zu binden, so bedarf es selbstverständlich des Zusatzes von Eisenoxydsalz nicht, andernfalls hat man die bekannte Menge des zugefügten Oxyds

(1) Pogg. Ann. XCV, 401; im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 8; Pharm. Centr. 1855, 650; Chem. Gaz. 1855, 348.

von dem ganzen, durch die Analyse erhaltenen Gewicht desselben abzuziehen. Die weitere Behandlung des in Wasser löslichen Theils, welcher Magnesia, Kalk, Natron und Kali als salpeters. Salze enthalten kann, geschieht nach Weeren wie folgt. Man versetzt die Lösung mit salpeters. Ammoniak und freiem Ammoniak (wodurch keine Fällung entstehen darf), und fällt den Kalk durch oxals. Ammoniak. Das Filtrat wird verdampft, der Rückstand längere Zeit stark geglüht, mit concentrirtem kohlens. Ammoniak behandelt und nochmals geglüht. Nach dem Behandeln mit Wasser hat man Magnesia als Rückstand und kohlens. Alkalien in Lösung, die man nach bekannten Methoden trennt. — Der in Wasser unlösliche, aus Thonerde, Eisenoxyd, Mangansuperoxyd und Phosphorsäure bestehende Rückstand wird, nach H. Rose's Vorschrift, durch Schmelzen mit kohlens. Kali-Natron und etwas Kieselsäure zersetzt, und die phosphorsäurefreien Oxyde nach gewöhnlichen Methoden bestimmt. Zur Trennung des Eisenoxys von der Thonerde benutzt Weeren das von ihm S. 805 mitgetheilte Verfahren. — Enthält die Lösung der zu untersuchenden Verbindung noch Schwefelsäure und Salzsäure, so schlägt Weeren vor, erstere vor dem Eindampfen mit einem gemessenen Volum einer verdünnten Lösung von salpeters. Baryt auszufällen und den (bekannten) Barytüberschufs entweder durch Schwefelsäure vorsichtig auszufällen oder in Rechnung zu bringen. Bei Gegenwart von Salzsäure ist diese nach der Ausfällung der Schwefelsäure durch salpeters. Silberoxyd und der etwaige Silberüberschufs durch Blausäure hinwegzunehmen.

Phosphorsäure.

R. Duncklenberg (1) hat eine Reihe von Versuchen über die Bestimmung der Phosphorsäure und der phosphors. Erden im Harn angestellt. Er fand, dafs das Verfahren von Breed (2) für den Gehalt an Phosphorsäure sowohl bei

Bestimmung der Phosphorsäure im Harn.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 88; im Ausz. J. pr. Chem. LXIV, 233; Pharm. Centr. 1855, 157. — (2) Jahresber. f. 1851, 618.



Bestimmung  
der Phos-  
phorsäure im  
Harn.

Harn wie bei phosphors. Natron sehr abweichende, stets aber zu hohe Resultate gebe, je nachdem mehr oder weniger Essigsäure zugesetzt worden war. Bei einem nur geringen Ueberschuss an Essigsäure war außerdem die erhaltene Reaction in gewissen Grenzen nur von so kurzer Dauer, dass man unentschieden sein könnte, ob dieselbe von noch nicht erfolgter Ausscheidung der letzten Antheile des phosphors. Eisenoxyds, oder von einem Ueberschuss an Eisenchlorid herrühre, und selbst in letzterem Fall verschwand sie in kurzer Zeit, was einer zersetzenden Einwirkung des gefällten phosphors. Eisenoxyds auf das gebildete sehr verdünnte essigs. Eisenoxyd zuzuschreiben ist. Duncklenberg überzeugte sich nun durch Titirversuche mit einer Lösung von phosphors. Natron von bestimmtem Gehalt, wie mit Harn, dass man bei Einhaltung des nachstehenden Verfahrens genaue und constante Resultate erlangen könne. Man hat dazu nöthig: 1) Eine möglichst neutrale Auflösung von (chlorürfreiem) Eisenchlorid, in 1000 CC. 11,23 bis 11,14 Grm. Eisenoxyd enthaltend; je  $\frac{1}{4}$  CC. entspricht dann 0,005 Grm. Phosphorsäure ( $\text{PO}_5$ ). 2) Concentrirte Essigsäure von 1,071 spec. Gew. 3) Eine Auflösung von essigs. Natron, wovon je 5 CC. 1 Grm. Salz enthalten, so dass aus je 11 CC. derselben durch eine stärkere Säure 1 CC. Essigsäure von der (in 2) angegebenen Stärke frei werden. 4) Eine Auflösung von Ferrocyankalium, 1 Grm. in 100 CC. enthaltend. — Der eigentlichen genaueren Bestimmung geht eine vorläufige, annähernde voraus, indem man 100 CC. der Flüssigkeit (Harn z. B.), welche nicht mehr als 0,5 Grm. Phosphorsäure und auch keine starke freie Säure enthalten darf, mit 5 CC. essigs. Natron und 5 CC. Essigsäure mischt und die Mischung mittelst einer graduirten Pipette in 5 gleiche Theile. (a. b. c. d. e., jeder 20 CC. Flüssigkeit entsprechend) abtheilt. Diese werden nun, bei Harn z. B. je nach der in 24 Stunden gelassenen Quantität bei 1500 bis 2000 CC. mit 4, bei 1000 bis 1500 CC. mit 6, bei 1000 und darunter mit

8 halben CC. anfangend, mit Eisenchloridlösung versetzt, jedesmal um  $\frac{1}{2}$  CC. steigend (bei 1000 bis 1500 CC. werden demnach zugesetzt  $\begin{matrix} a & b & c & d & e \\ 6 & 7 & 8 & 9 & 10 \end{matrix}$  halbe CC. Eisenchlorid.) Nach etwa 5 bis 10 Minuten werden von jedem Theil 3 CC. abfiltrirt und das Filtrat mit 1 CC. Ferrocyankaliumlösung versetzt. Für den Fall, daß bei keinem die Eisenreaction eintreten sollte, werden zu jedem noch weitere 5 halbe CC. Eisenchlorid zugesetzt (dann  $\begin{matrix} a & b & c & d & e \\ 11 & 12 & 13 & 14 & 15 \end{matrix}$ ), nach 5 bis 10 Minuten von jedem wieder 3 CC. filtrirt, mit Ferrocyankalium versetzt u. s. w. Zur genaueren Bestimmung versetzt man nun die Mischung von 100 CC. Harn, 5 CC. essigs. Natron (bei saurem Harn bis 10 CC.) und 6 CC. Essigsäure von vornherein gleich mit einer gewissen Quantität Eisenchlorid, die sich nach dem Resultat der vorläufigen Probe richtet; hat dieselbe z. B. bei 8 noch keine, bei 9 dagegen die Eisenreaction ergeben, so ist hier zwischen  $5 \times 8 = 40$  und  $5 \times 9 = 45$  zu suchen und werden gleich von vornherein 40 halbe CC. Eisenchlorid zugesetzt. Etwa 10 Minuten nachher werden davon 3 CC. filtrirt, dann gleich noch  $\frac{1}{2}$  CC. Eisenchlorid zugesetzt, nach 5 Minuten wieder 3 CC. auf ein kleines Filter gegossen, dann gleich wieder  $\frac{1}{2}$  CC. Eisenchlorid zugesetzt, nach 5 Minuten wieder 3 CC. aufs Filter u. s. w., bis letzteres auch nach Zusatz von 45 halben CC. im Ganzen geschehen ist. Sobald das Filtrat eine gelbliche Färbung annimmt, kann man sicher sein, daß ein Ueberschuß von Eisenchlorid vorhanden ist. Sollte ein Filter nicht klar filtriren, so wird die durchgelaufene Flüssigkeit wieder auf dasselbe zurückgegossen, bis das Filtrat klar ist; in der Regel kommt dieß nur vor, wenn man nach fernerm Zusatz von Eisenchlorid zu schnell aufs Filter bringt. Die filtrirten 3 CC. werden nun zu gleicher Zeit jede mit 1 CC. Ferrocyankaliumlösung versetzt. Tritt die Eisenreaction nun bei 42 z. B. schon ein (43, 44 und 45 werden dann eine zunehmend

Bestimmung  
der Phos-  
phorsäure  
im Harn.

Bestimmung  
der Phosphorsäure im  
Harn.

stärkere Reaction zeigen), so ergibt sich für den Phosphorsäuregehalt der 100 CC. Flüssigkeit  $42 - 2 = 40 \times 0,005 \text{ Grm.} = 0,200 \text{ Grm.}$  Phosphorsäure (2 CC. werden für Ueberschuß, um die Eisenreaction deutlich hervorzubringen, stets in Abzug gebracht). — Duncklenberg überzeugte sich, daß nach diesem Verfahren eine dem Harn zugesetzte bestimmte Menge phosphors. Natron richtig wieder gefunden werden konnte, und daß weder die Salze des Harns, noch Harnstoff, Harnsäure oder Hippursäure die Genauigkeit der Titrirung beeinträchtigen. Nach Duncklenberg's Beobachtung läßt sich aus Harn bei Zusatz eines Ueberschusses von Magnesiasalz durch Ammoniak die ganze Menge der Phosphorsäure als phosphors. Ammoniak-Magnesia ausfällen; der Niederschlag enthielt auch in den Fällen keinen Kalk, wo die phosphors. Erden zur Hälfte aus Kalksalz bestanden. Vergleichende Versuche zur Bestimmung der Phosphorsäure des Harns nach obigem Titirverfahren und durch Fällung als phosphors. Ammoniak-Magnesia zeigten, daß auf letzterem Wege stets weniger Phosphorsäure als durch Titrirung gefunden wurde, d. h. daß die Titrirung den Phosphorsäuregehalt stets zu hoch finden läßt. Man würde deshalb ein richtigeres Resultat erhalten durch Ausfällung der Phosphorsäure als phosphors. Ammoniak-Magnesia und Titrirung des erhaltenen Niederschlages.

Prüfung der  
Knochen-  
asche.

J. D. Smith (1) beschreibt den von ihm befolgten Weg zur rascheren Ermittlung der phosphors. und kohlens. Salze in gebrannten Knochen, Beinschwarz, Kopolithen u. s. w. Da dieses Verfahren nur zur Ermittlung des Handelswerthes der betreffenden Stoffe dienen kann, und aufser einer Abänderung der Form des Fresenius-Will'schen Kohlensäureapparates Nichts Erwähnenswerthes enthält, so verweisen wir auf die Abhandlung.

(1) Chem. Gaz. 1855, 201.

E. Filhol (1) bestimmt, nach einer vorläufigen Mittheilung, in solchen Schwefelwassern, deren Temperatur 75° oder eine höhere ist und in welchen sich keine blaue Jodstärke bilden kann, den Gehalt an Schwefelmetall in der Art, daß er das Mineralwasser aus einer Burette in eine titrirte Lösung von Jodstärke tropft, bis letztere ganz entfärbt ist. Da die Jodstärke veränderlich ist, so muß ihr Gehalt vor jedem Versuch festgestellt werden. Dies geschieht mittelst Schwefelwasserstoffwasser von bekanntem Gehalt, oder einfacher mittelst einer Lösung von unterschwefligs. Natron, deren Titer man ein- für allemal mit verdünntem Schwefelwasserstoffwasser vergleichend festgestellt hat. Ein Decigramm lösliche Jodstärke, in 1 Liter Wasser gelöst, liefert eine dunkelblaue Flüssigkeit, welche ein Centigramm Jod (entsprechend 3 Milligramm Schwefelnatrium) enthält. Zur Analyse eines Wassers, welches im Liter 5 Centigramm Schwefelalkalimetall enthält (wie dies in Schwefelwassern von mittlerer Stärke der Fall ist), sind 60 CC. des Wassers erforderlich, um die Entfärbung von 1 Liter Jodstärkelösung zu bewirken. Da diese 60 CC. 600 Abtheilungen der Bürette entsprechen, so beträgt ein Fehler von 1 Raumtheil nur  $\frac{1}{600}$  eines Milligramms des Schwefelmetalls. Filhol erwähnt noch, daß er auch den Schwefelwasserstoffgehalt der Atmosphäre in den Räumen, wo das Quellengas zum Einathmen u. s. w. benutzt wird, in der Art ermittelt habe, daß er die Luft langsam durch die titrirte Lösung der Jodstärke bis zum Augenblick der Entfärbung hindurchleitete.

Schwefel in  
Schwefelwas-  
sern.

Wittstock (2) hat gefunden, daß concentrirte Schwefelsäure, welche eine Spur seleniger Säure enthält, mit einem Eisenoxydulsalz eine ganz ähnliche Reaction zeigt, wie Schwefelsäure, welche ein höheres Oxyd des Stickstoffes enthält. In beiden Fällen färbt sich die Grenze der

Schwefel-  
säure.

(1) Compt. rend. XLI, 693. — (2) Pogg. Ann. XCV, 483; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 130.

Schwefel-  
säure.

Flüssigkeiten purpurroth. Die durch selenige Säure hervorgebrachte Färbung wird aber bald roth durch fein zertheiltes, sich allmählig zu Boden setzendes Selen. Noch schneller geschieht dieß durch Erhitzen oder Verdünnen mit Wasser. Wittstock beobachtete diese Erscheinung an selenhaltiger käuflicher Schwefelsäure.

L. Kieffer (1) wendet zur volumetrischen Bestimmung von freier Schwefelsäure (neben sauer reagirenden Metallsalzen in galvanischen Batterien) eine Auflösung von Kupferoxyd-Ammoniak an, welche man erhält, indem man einer wässerigen Kupfervitriollösung gerade so viel Ammoniak zufügt, als nöthig ist, den entstehenden Niederschlag wieder zu lösen. Diese Lösung wird auf eine verdünnte Schwefelsäure von bestimmtem Gehalt titirt, indem man die alkalische Flüssigkeit aus der Bürette in die Probe-säure fließen läßt, bis in der anfangs grünlich, dann bläulich werdenden Flüssigkeit grünliche Wölkchen erscheinen, welche beim Umrühren anfangs wieder verschwinden, dann aber bleiben, wo dann schon ein kleiner Ueberschuß der acidimetrischen Flüssigkeit zugefügt ist.

Chlor;  
Chlorkalk.

Wittstein und Claude (2) machen darauf aufmerksam, daß bei der Prüfung des Chlorkalks nach dem Graham'schen Verfahren mit Eisenvitriol stets etwas Chlor frei werde, wodurch der Gehalt des Präparates um einige Procente niedriger gefunden werde.

C. Nöllner (3) empfiehlt zur Bestimmung der Güte des Bleichkalks, etwa 1 Grm. desselben mit dem doppelten Gewicht unterschwefligs. Natrons und Wasser zu erwärmen, mit Salzsäure zu übersättigen und nach zwei Minuten langem Kochen aus dem Filtrat die gebildete Schwefelsäure mit

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 386; Pharm. Centr. 1855, 320; Chem. Gaz. 1855, 174. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 555; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 150. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCV, 113; Dingl. pol. J. CXXXVII, 202; im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 64; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 113.

Chlorbaryum zu fällen. Ein Aeq. schwefels. Baryt entspreche 2 Aeq. Chlor. Bevor dieses Verfahren angewendet werden kann, wäre noch, was Nöllner nicht gethan hat, festzustellen, ob 2 Aeq. Chlor des Bleichkalks stets hierbei nur 1 Aeq. Schwefel in Schwefelsäure verwandele, oder ob nicht die Verdünnung der Flüssigkeit und der Zeitpunkt, bei welchem die freie Säure zugesetzt wird, von wesentlichem Einfluss hierauf sind (1).

Chlor:  
Chlorkalk.

J. Fordos und A. Gélis (2) empfehlen zur volumetrischen Bestimmung von Bleichsalzen statt der arsenigen Säure die Anwendung einer titrirten Lösung von unterschweflgs. Natron. Schon früher (3) haben dieselben Chemiker denselben Vorschlag gemacht. Ihre Normalflüssigkeit enthält im Liter 2,77 Grm. des Salzes, und zerstört dann, wie die Gay-Lussac'sche Arsenlösung, das gleiche Vol. Chlor. Bei der Anwendung bringt man 10 CC. dieser Lösung in eine Flasche, fügt 100 CC. Wasser zu, säuert schwach an und färbt mit einigen Tropfen Indiglösung blau. Bei rascher Ausführung des Versuchs erhalte man genaue Resultate; sicherer sei es jedoch, einen Tastversuch anzustellen und dann bei einer zweiten Probe der Auflösung des unterschweflgs. Natrons  $\frac{1}{2}$  der zu prüfenden Flüssigkeit vor dem Ansäuern zuzusetzen. — Fordos und Gélis beobachteten, daß eine im zerstreuten Lichte aufbewahrte Flasche mit Bleichflüssigkeit bei der Probe nicht mehr auf arsenige Säure, wohl aber auf unterschweflgs. Natron und auf Indigo wirkte. Diese Flüssigkeit färbte sich auf Zusatz von Salzsäure grün und verhielt sich ganz wie eine Auflösung von chloriger Säure.

(1) Vgl. W. Knop's Bemerkungen in Pharm. Centr. 1855, 656; von Wittstein mitgetheilte Versuche, wiefern die Bildung von Gyps bei dem Verfahren nicht hinderlich sei, in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 114. — (2) J. pharm. [3] XXVIII, 370; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 373; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 422. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 950.

Brom.

Zur Bestimmung des Broms neben Chlor hat F. Mohr (1) die bisher angewendete indirecte Methode der Ermittlung des Gewichts des bromhaltigen Silberniederschlags und des demselben entsprechenden Chlorsilbers oder darin enthaltenen Silbers in der Art modificirt, daß er zur Ausfällung eine bekannte Menge Silber (entweder als Metall gewogen und in Salpetersäure gelöst, oder in einer titrirten Silberlösung) zur Fällung anwendet, wo man nach der Gewichtsbestimmung des erhaltenen Niederschlags alle Data zur Berechnung des Bromgehaltes hat. Zur Ermittlung des Bromgehaltes in Mutterlaugen destillirt man dieselben am besten mit Salzsäure und etwas Braunstein und leitet das übergehende Brom in Ammoniak. Die erhaltene Lösung wird mit Salpetersäure angesäuert und mit Zehendnormal-silberlösung ausfiltrirt. Da das Destillat immer Chlor enthält, das Brom aber, wie Fehling zeigte, im ersten Niederschlag enthalten ist, so ist es zweckmäfsig, die Ausfällung zu sistiren, wenn eben noch eine leichte Trübung entsteht. Alsdann enthält auch der Niederschlag, dessen Gewicht zu bestimmen ist, die ganze Menge des zugefügten Silbers.

O. Henry (2) empfiehlt zur empfindlichen Nachweisung von Brom oder Jod die Anwendung der schwach angesäuerten Lösung von übermangans. Kali. Dieselbe gebe noch in einer Flüssigkeit, die in 100 Grammen nur 0,0005 Grm. Jodkalium enthalte, eine deutliche blaue Stärkemehlreaction.

Jod.

Casaseca (3) hält das Verfahren von Luca (4) zur Nachweisung des Jods für empfindlicher, als die Anwendung von Stärkekleister und Salpetersäure. Während man mit letzterer nur 100000 Jodkalium in einer Auflösung er-

(1) Ann. Ch. Pharm. XCHII, 76; im Auss. J. pr. Chem. LXIV, 282; Pharm. Centr. 1855, 186; Chem. Gaz. 1855, 135. — (2) J. pharm. [3] XXVII, 423; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 284. — (3) Ann. ch. phys. [3] XLV, 482. — (4) Jahresber. f. 1853, 646.

kennen könne, lasse ersteres noch die Nachweisung von ~~zu~~ zu. Bestimmungen des Jods nach Luca's Angaben können jedoch leicht dadurch fehlerhaft werden, daß das Bromwasser schon innerhalb 24 Stunden seinen Gehalt ändere, wie das Chlorwasser, und daß zur Abscheidung des Jods durch Brom eine größere (nach einem Versuch die dreifache) Menge des letzteren erforderlich sei, als dem Aequivalent des Jods entspreche. Zur Ermittlung von Jodmengen, die weniger als 1 Milligramm. in 10 CC. Flüssigkeit betragen, oder wenigstens nicht viel bedeutender sind, bereitet man sich, nach Casaseca, eine Lösung von Jodkalium, die in 1 CC. 1 Milligramm. Jodkalium enthält. 1 CC. dieser Lösung wird in einer graduirten Röhre auf 10 CC. verdünnt und diese Flüssigkeit nun nach Luca's Angabe mittelst Chloroform und der (1 Milligramm. im CC. enthaltenden) Bromlösung titirt, unter Anwendung einer in  $\frac{1}{10}$  CC. getheilten Bürette. Man kennt dann die Brommenge, welche 1 Milligramm. Jodkalium (oder den darin enthaltenen 0,000763 Grm. Jod) entspricht. Man hört mit dem tropfenweisen Zusatz des Bromwassers auf, wenn die Rosafarbe des Chloroforms nach dem Schütteln nicht mehr zunimmt, und erneuert dann das Chloroform (von dem jedesmal 1 CC. zugefügt wird), bis es sich nicht mehr färbt. Von der Totalmenge des verbrauchten Broms wird die im letzten Versuch verwendete abgezogen. In gleicher Weise verfährt man bei Jodmengen, die weniger als  $\frac{1}{2}$  Milligramm. betragen; nur sind dann 2 titirte Bromlösungen erforderlich, eine, welche in 1 CC. 1 Milligramm., und eine andere, welche 10 Milligramm. Brom enthält. Durch einen Tastversuch ist zu ermitteln, welche der beiden Lösungen anzuwenden ist.

Viale und Latini (1) haben die Beobachtung gemacht, daß der eingetrocknete und von kohls. Eisen-

(1) *Bulletino della Corrispondenza Scientifica di Roma*, Num. 17, Anno IV; *J. pharm.* [3] XXIX, 406.



Jod.

oxydul und Kalk befreite Salzlückstand des Sauerwassers, welches in der Nähe von Rom vor der Porta Flaminia entspringt, beim Befeuchten mit einigen Tropfen Salzsäure eine blaue Färbung annahm, die an der Luft nach und nach, durch Alkalien augenblicklich verschwand, aber durch Salzsäure wieder hervorgebracht wurde. Sie überzeugten sich durch Ausfällung mit Chlorpalladium, daß die Färbung von Jod herrühre; in dem Wasser selbst ist ferner eine stärkmehlartige Substanz enthalten, sofern Jodtinctur, mit dem Salzlückstand in Berührung gebracht, ebenfalls die blaue Farbe hervorrief. Das Mineralwasser zeigte diese Erscheinung, auch wenn es geradezu, ohne vorhergehende Abscheidung des Eisens, verdampft war. Ein Tropfen einer Auflösung, welche nur  $\frac{1}{100000}$  Jod als Jodmetall enthielt, lieferte nach dem Eintrocknen mit etwa 0,0004 Grm. Stärkmehl und Befeuchten mit Salzsäure eine blaue Zone, die mehrere Stunden sichtbar blieb; selbst mit einem halben Tropfen liefs sich noch, obwohl viel schwächer, die Jodreaction hervorbringen, während sie in anderer Weise nicht eintrat. Viale und Latini glauben durch Vergleichung der Intensität der blauen Farbenzonen, welche sich mit dem Rückstand einer Jodlösung von bekanntem (z. B.  $\frac{1}{100000}$ ) Jodgehalt und dem einer bekannten Menge eines Mineralwassers hervorrufen lassen, wenn auch nur annähernd, die Jodmenge bestimmen zu können.

A. u. F. Dupré (1) haben ein Verfahren angegeben zur volumetrischen Bestimmung von Jodverbindungen bei Gegenwart von Chlor- und Brom-Metallen, welches sich auf das verschiedene Verhalten der Chlorverbindungen des Jods  $\text{JCl}$  und  $\text{JCl}_2$  gegen Schwefelkohlenstoff gründet. Versetzt man die Lösung eines Jodmetalls mit Chlor, so scheidet sich zunächst das Jod aus. Vermehrt man die Menge des Chlors noch weiter, so bildet sich  $\text{JCl}$ , das bei

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 365; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 135; Pharm. Centr. 1855, 561.

noch weiterem Zusatz endlich in  $\text{JCl}_5$  übergeht. Alle Chlorverbindungen des Jods, welche weniger Chlor als diese letztere enthalten, färben den Schwefelkohlenstoff, das Chloroform u. s. w. intensiv violett. Der Verbindung  $\text{JCl}_5$  geht diese Eigenschaft ab. Schüttelt man daher die Lösung eines Jodmetalls, der man nach und nach eine Lösung von Chlorwasser zufügt, mit chemisch reinem Schwefelkohlenstoff, so färbt sich der letztere zuerst hell violett. Bei fortgesetztem Chlorzusatz steigert sich die Färbung bis zu einem Maximum, nimmt dann allmählig wieder ab, bis sie endlich vollkommen wieder verschwindet. Der Punkt des Verschwindens tritt plötzlich und mit der größten Schärfe ein. Er bezeichnet die Grenze, wo das in der Flüssigkeit vorhandene Jod genau in  $\text{JCl}_5$  übergegangen ist. Aus diesem Verhalten ergibt sich das bei solchen Jodbestimmungen anzuwendende Verfahren leicht. Man bereitet sich zuerst durch Vermischen einiger Liter Wasser mit Chlorwasser und Titrieren nach Bunsen's Verfahren (1) eine verdünnte Chlorlösung von bekanntem Gehalt. [Giebt der Versuch für  $T$  Bürettengrade der Chlorflüssigkeit  $\frac{\text{Cl}}{J} a (nt - t')$  Chlor, so ist die in einem Bürettengrad enthaltene Chlormenge  $\frac{\text{Cl}}{JT} a (nt - t')$ ]. Man bringt nun die auf ihren Gehalt an Jodmetall zu prüfende Flüssigkeit mit einigen Gramm schwefel- und schwefelwasserstofffreiem Schwefelkohlenstoff oder mit reinem Chloroform in einen großen Stöpselcylinder, und tropft unter abwechselndem heftigem Schütteln so viel von der titrirten Chlorflüssigkeit allmählig hinzu, bis die violette Farbe des Schwefelkohlenstoffes verschwunden ist. Wenn dazu  $T$  Bürettengrade erforderlich waren, so hat man  $\frac{T}{T} \frac{\text{Cl}}{J} a (nt - t')$  Chlor angewendet, um das vorhandene Jod aus dem Jodmetall

(1) Jahresber. f. 1853, 622.

**Jod.** abzuscheiden und in  $\text{JCl}_3$  überzuführen. Die gesuchte Jodmenge ist daher :  $i = \frac{T}{6 T'} a (nt - t')$ . — Selbstverständlich müssen bei dieser Titrirung alle Oxyde, welche von Chlor oder Jod zersetzt werden, zuvor entfernt werden. Auch organische Substanzen, jodhaltiger Mutterlaugen z. B., verursachen einen Fehler. In einem solchen Fall versetzt man die das Jodmetall enthaltende Flüssigkeit so lange mit Chlorwasser von unbestimmtem Chlorgehalt, bis die Entfärbung des Schwefelkohlenstoffs bei dem Schütteln mit der Flüssigkeit eintritt. Bei diesem Punct ist der gesammte Jodgehalt gerade als  $\text{JCl}_3$  ausgeschieden. Setzt man jetzt Jodkaliumlösung hinzu, so werden auf 1 At.  $\text{JCl}_3$  gerade 6 At. Jod frei. Titirt man diese auf gewöhnliche Weise, so braucht man den gefundenen Jodgehalt nur durch 6 zu dividiren, um die zu bestimmende Jodmenge, welche in der Flüssigkeit enthalten war, zu erhalten. — Enthalten die Flüssigkeiten, worin ein Jodmetall bestimmt werden soll, noch Bromverbindungen, so ist Folgendes zu berücksichtigen. Setzt man Bromwasser zu der Lösung eines Brom- und Jodmetalls, so scheidet sich zunächst freies Jod ab, welches Schwefelkohlenstoff violett färbt. Bei weiterem Zusatz treten verschiedene Reactionen ein, je nachdem die Flüssigkeit einen größeren oder geringeren Gehalt an Brommetallen enthält. Beträgt der Bromgehalt des vorhandenen Brommetalls mehr als 1 Brom auf 2500 Wasser, so bildet sich Einfach-Bromjod,  $\text{JBr}$ . Der nur bei einiger Uebung zu erkennende Punct, wo diese Verbindung bei dem successiven Bromwasserzusatz gerade gebildet ist, ist erreicht, wenn der Schwefelkohlenstoff von Violett in die gelbbraune Färbung des Zirkons übergegangen ist. Will man nach diesem Princip eine Jodbestimmung ausführen, so versetzt man etwa 1500 Th. der auf Jod zu prüfenden Flüssigkeit mit mindestens 1 Th. Bromkalium (bei der Titrirung mit Chlorwasser um so mehr, je mehr Jod die zu prüfende Flüssigkeit enthält), das kein Jod enthalten

darf und durch Kochen mit schwefliger Säure von Bromsäure befreit sein muß. Im Uebrigen vollführt man die Titrirung ganz in der angegebenen Weise, entweder mit Bromwasser, oder mit Chlorwasser. — Eine bei weitem schärfere und daher stets vorzuziehende Methode, das Jod neben Bromverbindungen zu bestimmen, gründet sich auf das Verhalten des Jods gegen Brommetalllösungen von großer Verdünnung. Enthält nämlich eine Lösung weniger als 1 Th. Bromkalium auf 1500 Th. Wasser, so bilden sich neben Einfach-Bromjod auch höhere Bromstufen in veränderlichen Verhältnissen, bei 13000 Th. Wasser auf 1 Th. Brommetall entsteht nur Fünffach-Bromjod,  $\text{JBr}_5$ , und mit der Bildung dieser Verbindung tritt auch die ursprüngliche scharfe Reaction wieder ein, bei welcher die violette Farbe des Schwefelkohlenstoffes plötzlich in Weiß übergeht. Man braucht daher die Brommetall enthaltenden Jodmetalllösungen nur mit so viel Wasser zu verdünnen, bis jener ursprüngliche scharfe Uebergang von Rosa in Weiß bemerkbar wird, dann der größeren Sicherheit wegen die Verdünnung noch um die Hälfte zu vermehren, und endlich die Titrirung wie oben angegeben auszuführen.

Jod.

J. Schiel (1) beschreibt eine Vorrichtung zum Durchleiten von Kohlensäure durch die Verbrennungsröhre vor und nach der Verbrennung bei Stickstoffbestimmungen nach dem Dumas'schen Verfahren. Es unterbleibt dann die Anwendung von zweifach-kohlens. Natron.

Stickstoff.

G. Ville (2) beschreibt mehrere Methoden zur Bestimmung des Stickstoffs in salpeters. Salzen, welche darauf

(1) Sill. Am. J. [2] XX, 221. — (2) Ausführl. nebst Zeichnungen der Apparate in Ann. ch. phys. [3] XLVI, 320; im Ausz. Compt. rend. XLI, 988. 987; Ann. Ch. Pharm. XCVII, 128; J. pr. Chem. LXVIII, 184; Chem. Centr. 1856, 14; Bericht von Pelouze Compt. rend. XLII, 679; Dingl. pol. J. CXL, 308. Die im Jahresber. f. 1853, 650 besprochene Methode von M. Simpson zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen und unorganischen Verbindungen findet sich auch ausführlich nebst Zeichnungen in Ann. Ch. Pharm. XCV, 68.

**Stickstoff.** beruhen, daß die Salpetersäure in Stickoxyd und letzteres sodann in Ammoniak oder in Stickgas übergeführt wird, deren Menge zu ermitteln ist. Die Umwandlung der Salpetersäure in Stickoxyd wird durch Kochen der Lösung des salpeters. Salzes mit Eisenchlorür und freier Salzsäure ( $\text{NO}_3 + 6 \text{FeCl} + 3 \text{HCl} = \text{NO}_2 + 3 \text{Fe}_2\text{Cl}_3 + 3 \text{HO}$ ) bewirkt; die Umwandlung des Stickoxyds in Ammoniak geschieht, indem man ersteres, mit einem Ueberschuß von Wasserstoff gemischt, über fast zum Glühen erhitzten Platinschwamm leitet ( $\text{NO}_2 + 5 \text{H} = \text{NH}_3 + 2 \text{HO}$ ), oder indem man dasselbe mit einem Ueberschuß von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff gemengt über fast rothglühenden Natron-Kalk leitet ( $\text{NO}_2 + 3 \text{HS} + 2 \text{CaO} = \text{NH}_3 + \text{CaO}, \text{SO}_3 + \text{CaS}_2$ ). Nach dem ersten Verfahren ist die Umwandlung in Ammoniak nur dann vollständig, wenn nur sehr geringe Mengen (nicht mehr als 8 Milligr. Stickstoff oder 0,05 Grm. Salpeter enthaltend) von salpeters. Salzen zu bestimmen sind; nach dem zweiten erhält man auch für grössere Mengen genaue Resultate. Nach einem dritten weniger expeditiven Verfahren wird das Stickoxyd durch Ueberleiten über schwach glühendes metallisches Kupfer in Stickgas verwandelt; es liefert den Stickstoffgehalt zu hoch, selbst wenn das Kupfer vorher längere Zeit in einem Strom Kohlensäure erhitzt wird, um die anhängende Luft zu verdrängen. — Zur Ausführung des zweiten Verfahrens hat man einen Wasserstoff- und Schwefelwasserstoff-Apparat, eine mit Natronkalk gefüllte Verbrennungsröhre und zwei Kolben nöthig, von welchen der eine, zur Aufnahme der Mischung von Eisenchlorür und dem salpeters. Salze bestimmte, einerseits mit dem Wasserstoffapparat, anderseits mit dem zweiten Kolben communicirt, welcher etwa 200 bis 300 Grm. Quecksilber enthält, um den Gasstrom reguliren zu können. Dieser zweite Ballon steht ausserdem mit dem Schwefelwasserstoffapparat und mit der Verbrennungsröhre in Verbindung. Man beginnt den Versuch damit, daß man in den ersten Kolben das Eisenchlorür,

Salzsäure und das salpeters. Salz bringt, die Verbrennungsröhre mit glühenden Kohlen umgiebt und nun den ganzen Apparat mit Wasserstoff füllt. Wenn aus der Verbrennungsröhre kein Wasserdampf mehr ausströmt, so legt man — bei fortdauernder aber verlangsamter Wasserstoffentwicklung — einen Kugelapparat mit titrirter Säure vor, erhitzt den Ballon mit den Salzen und entwickelt nun anderseits das Schwefelwasserstoffgas in der Art, daß, wenn die Flüssigkeit im Ballon ins Sieden kommt, etwa 3 bis 4 Centim. des Natron-Kalks zersetzt sind. In diesem Moment wird das Zuströmen des Schwefelwasserstoffs so geregelt, daß die Gasblasen sich in schnellem Strom folgen. Nach 10 Minuten langem Kochen stellt man die Schwefelwasserstoffentwicklung ein und leitet dann noch 4 bis 5 Minuten lang Wasserstoff durch den Apparat. Von dem Natron-Kalk müssen wenigstens 15 Centim. unzersetzt bleiben. Nach beendigter Operation titirt man die in der Kugelhöhle enthaltene Säure und erfährt so den Ammoniakgehalt. — Man nimmt zu jedem Versuch wenigstens 100 Grm. (bei Gegenwart von sehr viel organischer Materie, wie Melasse z. B., selbst 300 bis 400 Grm.) einer gesättigten Auflösung von Eisenchlorür, nebst 3 bis 4 Grm. concentrirter Salzsäure. Bei starkem Schäumen der organischen Materie, was namentlich eintritt, wenn das salpeters. Salz in trockenen unlöslichen Substanzen, einem Kraute z. B., enthalten ist, setzt man etwas Butter zu. Von Pflanzensubstanzen, Ackererde u. s. w., worin das salpeters. Salz zu bestimmen ist, erschöpft man 10 bis 100 Grm. mit kochendem Wasser und verfährt mit dem concentrirten Auszuge wie angegeben.

Stickstoff.

Wittstein (1) beschreibt ein Verfahren zur Prüfung des Guano auf seinen Werth als Dünger. Die quantitative Bestimmung erstreckt sich auf den Gehalt an Wasser, organischer Materie, phosphors. Erden, Alkalisalze, Sand,

Ammoniak.  
Bestimmung  
desselben im  
Guano.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 390.

Ammoniak.  
Bestimmung  
dasselben im  
Guano.

Stickstoff und Ammoniak. Die Ermittlung des letzteren Körpers geschieht nach Wöhler's Angabe (1), durch Messen des Stickgases, welches der Guano mit Bleichkalklösung entwickelt. — Scheibler hat, nach einer Mittheilung Werther's (2), sich durch Versuche überzeugt, daß andere im Guano vorhandene Stickstoffverbindungen, Harnsäure z. B., nicht, wie die Ammoniaksalze, ihren Stickstoffgehalt bei der Behandlung mit Chlorkalklösung entwickeln. Er construirte zur approximativen Ermittlung des ganzen Stickstoffgehalts im Guano einen Apparat, welcher so eingerichtet ist, daß die in einer Retorte aus etwa 1,2 Grm. Guano, der mit dem 10- bis 12fachen Gewicht trockenen und feingeriebenen chromsauren Kali's gemengt ist, entwickelten Gase eine zweischenkelige (mit Kalilauge zur Absorption der Kohlensäure theilweise gefüllte) Röhre passieren müssen und dann in ein fast mit Wasser gefülltes Gefäß treten. Das aus letzterem Gefäß verdrängte Wasser, welches erst nach völligem Erkalten des Apparats und nach Absorption auch der in der Retorte noch vorhandenen Kohlensäure gemessen wird, giebt den Stickstoffgehalt des Guano an.

Bestimmung  
des Ammo-  
niaks im  
Harn.

C. Neubauer (3) benutzt zur Bestimmung des Ammoniaks im Harn die von Schlösing (4) angegebene Methode, die darauf beruht, daß eine freies Ammoniak enthaltende Flüssigkeit dasselbe nach kurzer Zeit an in demselben Raume befindliche titrirte Schwefelsäure abgiebt. Er überzeugte sich, daß weder frischer Harn für sich, noch reiner Harnstoff in Berührung mit Kalkmilch innerhalb 48 bis 96 Stunden Ammoniak entwickle, daß aber der frische normale Harn Ammoniaksalze enthalte, deren ganzer Ammoniakgehalt innerhalb 48 Stunden durch Kalkmilch vollkommen abgeschieden und von der Schwefel-

(1) Dessen practische Uebungen, S. 179. — (2) J. pr. Chem. LXV, 280. — (3) In der S. 740 unter (3) angef. Abhandl. — (4) Jahresber. f. 1851, 628.

säure absorbirt werde, ohne daß die Resultate durch die Gegenwart von Farb- und Extractivstoffen des Harns sich ändern. — Zur Ausführung der Bestimmung bringt man in ein flaches, auf einer mattgeschliffenen Glasplatte stehendes Gefäß 10 oder besser 20 CC. des zu prüfenden Harns, und stellt auf einem Glatriangel ein anderes flaches Gefäß darüber, welches 10 CC. der titrirten Schwefelsäure enthält. Das Ganze wird mit einer unten abgeschliffenen Glasglocke bedeckt. Man bringt nun etwa 10 CC. Kalkmilch zu dem Harn und läßt ihn bei aufgesetzter Glocke 48 Stunden stehen, wo die Schwefelsäure alles Ammoniak absorbirt hat; die nicht gesättigte Säure wird mit Natronlauge titirt. Bei leicht für sich alkalisch werdendem Harn ist es sicherer, neben der eigentlichen Ammoniakbestimmung einen Gegenversuch mit einer gleichen Menge desselben Harns ohne Zusatz von Kalkmilch zu machen, und befürchtet man bei leicht zersetzbarem Harn eine Störung der Resultate durch die Farb- und Extractivstoffe, so entfernt man dieselben vorher durch eine Mischung von gleichen Volumen Bleizuckerlösung und Bleiessig, von welcher man 30 CC. mit eben so viel Harn mischt und von dem Filtrat 20 CC. (= 10 CC. Harn) zur Ammoniakbestimmung verwendet.

Bestimmung  
des Ammo-  
niaks im  
Harn.

J. Tipp (1) hat sich durch einige Versuche (mit Orthoklas, Albit und Apophyllit) überzeugt, daß die von L. Smith (2) angegebene Methode zur Bestimmung des Alkaligehalts schwer zersetzbarer Mineralien durch Aufschließen mit kohlens. Kalk und Salmiak zu brauchbaren Resultaten führe.

Bestimmung  
der Alkalien  
in Silicaten.

H. Vohl (3) empfiehlt, den Kalk, statt in der gewöhnlichen Form des kohlens. oder schwefels. Salzes, indirect aus der Kohlensäuremenge zu bestimmen, welche das ge-

Kalk.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 68. — (2) Jahresber. f. 1858, 662. — (3) In der S. 770 angef. Abhandl.



Kalk. fällt und ausgewaschene oxals. Salz in einem Kohlensäure-apparat mittelst sauren chroms. Kali's und Schwefelsäure entwickelt.

Unter-  
suchung von  
Mergel.

Scheibler hat nach einer Mittheilung von Werther (1) einen Apparat zur raschen Untersuchung von Mergelarten auf ihren Gehalt an kohlens. Kalk nach dem Princip construirt, ein aus einer Verbindung ausgeschiedenes Gas durch das von ihm verdrängte Volum Wasser zu messen. Die in einer Flasche aus einem bekannten Gewicht Mergel mittelst Salzsäure (die sich wie in einem gewöhnlichen Kohlensäurebestimmungsapparate in einem Röhrchen befindet) entwickelte Kohlensäure tritt in den oberen Theil eines mit Wasser (auf welchem zur Vermeidung der Absorption der Kohlensäure eine kleine Schicht Oel schwimmt) gefüllten Gefäßes und verdrängt daraus eine entsprechende Menge Wasser, das nach einiger Zeit in einem Mefscylinder gemessen wird, der nach dem Volum Kohlensäure calibriert ist, welche eine bestimmte Menge reinen kohlens. Kalks in dem nämlichen Apparat entwickelt.

Unter-  
suchung von  
Ackererde.

L. E. Rivot (2) bespricht in einer ausführlichen Abhandlung die von ihm befolgten Methoden zur Untersuchung von Ackererden, der denselben zugeführten und in den Drainirröhren abfließenden Wasser, der Verbesserungsmittel des Bodens [Kalksteine, Aetzkalk, Mergel, Thon, Gyps, Aschen von Brennmaterialien und des an den Küsten der Normandie sich absetzenden, *tangues* genannten Seeschlamm (3)] und des Düngers. Wir müssen in Betreff der keinen Auszug gestattenden Einzelheiten, die auch keine wesentlich neuen Verfahrungsweisen zur Ermittlung oder Bestimmung der Bestandtheile obiger Substanzen enthalten, auf die Abhandlung verweisen.

(1) J. pr. Chem. LXV, 228. — (2) Ann. min. [5] VI, 235. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1852, 793.

Scheidung  
alkalischer  
Erden.

H. Rose (1) empfiehlt das S. 273 ff. dieses Berichts besprochene verschiedene Verhalten der schwefels. alkalischen Erden gegen kohlens. Alkalien zur qualitativen und selbst quantitativen Trennung derselben. Läßt man sie im fein gepulverten Zustande etwa 12 Stunden mit einer Lösung von kohlens. Alkali, am besten von kohlens. Ammoniak, bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung, so sind Strontian und Kalk in kohlens. Salze verwandelt, während der schwefels. Baryt nicht zersetzt wird. Man wäscht die ungelösten Verbindungen mit kaltem Wasser aus, bis das Filtrat schwefelsäurefrei ist. In der Siedhitze und bei Anwendung von kohlens. Natron geschieht die Zersetzung schwieriger, auch läßt sich das schwefels. Natron nicht so leicht durch Auswaschen entfernen. In kürzerer Zeit (in etwa 10 Minuten) tritt die Zersetzung ein beim Kochen der schwefels. alkalischen Erden mit einer Lösung von 1 Th. kohlens. Kali und 3 Th. schwefels. Kali. Der ausgewaschene Rückstand hinterläßt bei der Behandlung mit Salzsäure schwefels. Baryt, während Chlorstrontium und Chlorcalcium sich auflösen. In der durch Verdampfen von der freien Salzsäure befreiten Flüssigkeit erkennt man den Strontian am besten durch Gypslösung, womit auch bei kleinen Mengen von Strontian stets nach einiger Zeit eine Fällung entsteht. Der Kalk läßt sich neben Strontian (und Baryt) nur unsicher erkennen. Durch eine Lösung von oxals. Baryt läßt sich Strontian und Kalk vom Baryt, aber nicht Strontian von Kalk unterscheiden, da die Löslichkeit der oxals. Salze der beiden letzteren nur wenig verschieden ist; durch eine Lösung von chroms. Strontian läßt sich wohl Baryt, aber durch chroms. Kalk nicht Strontian erkennen. Am besten eignet sich, nach H. Rose, zur Unterscheidung des Strontians und Kalks eine wässrige Auflösung von arseniger Säure, welche mit Kalk die schwerlöslichste, mit Strontian die löslichste Verbindung bildet. Baryt- und Stron-

(1) Pogg. Ann. XCV, 286. 299. 427.

Scheidung  
alkalischer  
Erden.

tianwasser werden durch arsenige Säure nicht gefällt, wohl aber Kalkwasser. In neutralen Lösungen von Chlorcalcium entsteht durch arsenige Säure erst auf Zusatz von Ammoniak und sogleich eine starke Fällung; mit Chlorbaryum tritt der Niederschlag erst nach 24 Stunden und mit Chlorstrontium gar nicht oder sehr unbedeutend ein. Will man Strontian neben Kalk erkennen, so theilt man die (in oben angeführter Weise erhaltene) Lösung beider Basen nach dem Verjagen der freien Säure in zwei ungleiche Theile. Den größeren Theil (etwa  $\frac{3}{4}$  des Vol.) versetzt man mit Gypslösung, zur Erkennung des Strontians; den kleineren Theil vermischt man mit arseniger Säure, dann mit Ammoniak, zur Erkennung des Kalks. Da der arsenigs. Kalk selbst in arsenigs. Ammoniak löslich ist, so ist ein zu großer Ueberschuss der arsenigen Säure zu vermeiden.

Zur quantitativen Trennung des Strontians vom Baryt, wenn sie als schwefels. Salze vorhanden sind, behandelt man dieselben am besten wiederholt mit einer Lösung von kohlen. Kali bei gewöhnlicher Temperatur. Der ausgewaschene Rückstand hinterlässt bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure nur den schwefels. Baryt. Statt des kohlen. Kali's lässt sich auch mit gleichem Vortheil kohlen. Ammoniak anwenden, nicht aber kohlen. Natron. — Bei Behandlung eines Gemenges von schwefels. Bleioxyd und schwefels. Baryt mit einer Lösung von kohlen. Kali bei gewöhnlicher Temperatur löst sich stets etwas Bleioxyd auf, während auch Bleioxyd im Rückstand bleibt. Mit kohlen. Ammoniak gelingt die Trennung besser, wiewohl ebenfalls nicht ganz genau.

Braunstein-  
probe.

Fresenius (1) macht, wie auch schon früher de Vrij (2), darauf aufmerksam, welche Uebelstände bei einer Braunsteinprobe die unbestimmte Art des Trocknens nach sich ziehe; er rath, das Trocknen des Braunsteins mit der

(1) Dingl. pol. J. CXXXV, 277. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 965.

fein gepulverten Probe bei 100° mindestens 6 Stunden lang vorzunehmen. Erst bei 120° verliert indessen der Braunstein alles hygroskopische, aber noch kein chemisch gebundenes Wasser.

Braunstein-  
probe.

P. Hart (1) schmilzt zur Aufschließung von Chromerzen behufs der Analyse dieselben mit dem 7- bis 8fachen Gewicht entwässertem Borax  $\frac{1}{4}$  Stunde lang in der Hellrothglühhitze und unter Umrühren mit einem Platindraht, fügt sodann trockenes kohlens. Natron, so lange Aufbrausen erfolgt, und zuletzt etwa das dreifache Gewicht des Erzes einer Mischung von Salpeter und kohlens. Natron zu, wo nach 5 Minuten die Oxydation vollendet ist. Aus der Masse läßt sich die Chromsäure mit Wasser völlig ausziehen und nach einer der gebräuchlichen Methoden bestimmen.

Analyse der  
Chromerze.

H. Hirzel (2) schmilzt zur quantitativen Bestimmung der Wolframsäure die in Wasser unlösliche Verbindung mit 4 bis 5 Th. kohlens. Natron-Kali bis zum ruhigen Fließen, behandelt mit Wasser, versetzt das durch Verdampfen eingeeengte Filtrat bis zur sauren Reaction mit Salpetersäure und dann sogleich mit einem Ueberschuß von frisch gefälltem Quecksilberoxyd. Nach 24stündigem Digeriren wird filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und gegläht. Nach 3- bis 4maligem Behandeln der rückständigen Wolframsäure mit etwas Königswasser und Glühen ist dieselbe rein. Ein etwaiger Titan- oder Kieselsäuregehalt derselben bleibt beim Digeriren mit kohlens. Natron ungelöst.

Wolfram-  
säure.

Da die arsenige Säure durch saures chroms. Kali und Schwefelsäure in Arsensäure verwandelt wird, so schlägt Vohl (3) vor, dieselbe nach dem Princip zu bestimmen, welches er für die Ermittlung des Eisens in einem Eisenoxydulsalz in Anwendung gebracht haben will (vgl. S. 804).

Arsen.

(1) Chem. Gaz. 1855, 458; J. pr. Chem. LXVII, 320. — (2) Zeitschr. Pharm. 1855, 69; Arch. Pharm. [2] LXXXIV, 285. — (3) In der S. 770 angef. Abhandl.

Arsen.

O. Henry (1) schlägt vor, zur Bestimmung des Arsens in Mineralquellen den Arsenwasserstoff in concentrirte Salpetersäure zu leiten und die gebildete Arsensäure entweder unmittelbar nach dem Verdampfen zu wägen, oder volumetrisch mittelst salpeters. Silberoxyds zu ermitteln.

Ueber volumetrische Bestimmung des Arsens vgl. auch S. 765.

Eisen.

Zur Bestimmung des Eisens in einem Oxydulsalz schlägt H. Vohl (2) vor, dasselbe mit einer bekannten, im Ueberschuß vorhandenen Menge sauren chroms. Kali's und etwas Schwefelsäure zu erhitzen und die vorher mit Ammoniak neutralisirte Flüssigkeit in einem Kohlensäureapparat mit oxals. Natron und Schwefelsäure (bei Gegenwart von Chlor auch mit Quecksilberoxyd) zusammenzubringen. Die noch vorhandene Chromsäure entwickelt jetzt eine kleinere Menge Kohlensäure, als die zugesetzte Menge geliefert haben würde. Aus der Differenz soll man die zur Oxydation verbrauchte Chromsäure und daraus das Eisen berechnen.

Luck (3) glaubt zur volumetrischen Bestimmung des Eisens statt des übermangans. Kali's eine titrirte Lösung von chlors. Kali mit Vortheil anwenden zu können. Die Lösung soll in die zum Sieden erhitzte und mit freier Salzsäure vermischte, das Eisen als Oxydul enthaltende Flüssigkeit eingetröpfelt werden, bis Ferridcyankalium keine blaue Fällung mehr erzeugt.

Ueber volumetrische Bestimmung des Eisens vgl. auch S. 763 u. 767.

Trennung  
von Eisen-  
oxyd und  
Thonerde.

R. Richter (4) empfiehlt zur Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde folgendes Verfahren. Das durch Ammoniak gefällte Gemenge von Eisenoxyd und Thonerde, welches Manganoxyd, Kalk und Magnesia enthalten kann,

(1) J. pharm. [3] XXVIII, 33. — (2) In der S. 770 angef. Abhandl. — (3) Jahrb. pr. Pharm. III, 70. — (4) J. pr. Chem. LXIV, 378.

wird nach sorgfältigem Auswaschen getrocknet, gegläht und gewogen. Man schmilzt nun das nicht weiter zu pulvernde Gemenge mit dem zehnfachen Gewicht wasserfreien kohlen. Natrons über der Plattner'schen Spinne, bis keine Zersetzung des kohlen. Natrons mehr bemerkt wird, wozu mindestens  $\frac{3}{4}$  Stunden Zeit erforderlich sind. Mit einer gewöhnlichen Spirituslampe erfolgt nur unvollständige Zersetzung. Durch Schmelzen des Niederschlags mit kohlen. Natron hat sich in Wasser lösliches Thonerde-Natron, mangans. Natron und unlösliches Eisenoxyd, kohlen. Kalk und kohlen. Magnesia gebildet. Die geschmolzene Masse wird nun in einer Silberschale mit wenig Aetzkali befeuchtet, um die zersetzende Wirkung der Kohlensäure der Luft auf das Natronaluminat zu verhindern, und mit Wasser erhitzt, indem man einen etwaigen Mangangehalt der Lösung durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol ausfällt. Der unlösliche Theil wird (anfangs mit kalihaltigem Wasser) ausgewaschen, sodann in Salzsäure gelöst (zur Reduction von allem Manganoxyd unter Zufügen von etwas Alkohol) und die mit etwas Schwefelsäure versetzte Lösung mit Ammoniak neutralisirt. Durch Erhitzen der mit essigs. Ammoniak vermischten Flüssigkeit fällt alles Eisenoxyd als basisches Salz nieder. Die Ausfällung des Mangans aus dem Filtrat geschieht aus neutraler oder schwach saurer Lösung mittelst Schwefelammonium, da aus einer ammoniakalischen Flüssigkeit die Ausscheidung nur unvollkommen stattfindet. Die Lösung des Natronaluminats wird mit Salzsäure schwach übersättigt und die Thonerde durch Schwefelammonium ausgefällt.

Trennung  
von Eisen-  
oxyd und  
Thonerde.

J. Weeren (1), dessen indirectes Verfahren zur Bestimmung des Eisenoxyds und der Thonerde wir im vorigen Jahresberichte (f. 1854, 733) mitgetheilt haben, trennt jetzt Eisenoxyd und Thonerde direct in folgender Weise. Die

(1) Pogg. Ann. XCV, 397; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 651.

Trennung  
von Eisen-  
oxyd und  
Thonerde.

beide Basen enthaltende Flüssigkeit wird mit so viel Weinsäure versetzt, daß nach dem Uebersättigen mit Ammoniak kein Niederschlag entsteht. Man fällt nun das Eisen in einem verschließbaren Gefäße mit Schwefelammonium aus, wäscht das Schwefeleisen zuerst durch Decantiren, dann auf dem Filter bei Luftabschluß (mittels einer von Weeren beschriebenen einfachen Vorrichtung) aus, und bestimmt dann das Eisen wie gewöhnlich als Oxyd. Die die Thonerde enthaltende Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft und der Rückstand bis zur völligen Verbrennung der Kohle geglüht. Oder man behandelt die Kohle mit Salzsäure und fällt aus dem Filtrat die Thonerde mit Schwefelammonium.

Trennung  
von Nickel  
und Eisen.

Ph. Schwarzenberg (1) beschreibt das nachstehende, etwas abgeänderte Herrschel'sche Verfahren zur Trennung von Nickeloxydul und Eisenoxyd, nach welchem er bessere Resultate erhielt, als bei Anwendung von kohlen. Baryt, durch welchen selbst bei Vermeidung aller Erwärmung stets etwas Nickeloxydul mit dem Eisenoxyd ausgefällt wurde, wenn die Flüssigkeit nicht eine hinreichende Menge Salmiak enthielt. — Die Eisenchlorid und Nickelchlorür enthaltende Flüssigkeit wird mit so viel Salmiak versetzt, daß derselbe auf 1 Th. Nickeloxydul mindestens 20 Th. beträgt, und sodann kohlen. Ammoniak in kleinen Mengen, zuletzt tropfenweise und verdünnt, so lange zugesetzt, als das niederfallende Eisenoxyd sich wieder löst. Bei richtig getroffenem Zusatz hat die Flüssigkeit ihre Durchsichtigkeit verloren, ohne daß jedoch ein Niederschlag in derselben zu unterscheiden ist. Man erhitzt nun langsam bis zum Sieden, das man nach dem Entweichen der Kohlensäure noch kurze Zeit unterhält. Das Eisenoxyd fällt als basisches Salz nieder, welches sich, wenn die

(1) Aus der S. 341 angef. Schrift in Ann. Ch. Pharm. XCVII, 216; Chem. Centr. 1856, 306; J. pr. Chem. LXVIII, 186.

Lösung nicht zu concentrirt war, rasch zu Boden setzt. Man fügt nun noch etwas Ammoniak zu, um das basische Salz in Eisenoxydhydrat überzuführen, und filtrirt. War die Flüssigkeit zu concentrirt, so kann selbst bei genügendem Zusatz von kohlen. Ammoniak noch etwas Eisen in Lösung bleiben. Enthält die Lösung im Liter nicht mehr als 3,4 Grm. Eisenoxyd, so tritt diefs nicht ein. Enthält die Flüssigkeit erhebliche Mengen von Schwefelsäure, so fällt beim Sättigen mit kohlen. Ammoniak und bevor die richtige Menge zugefügt ist, schon bei gewöhnlicher Temperatur ein basisches Eisenoxysalz nieder, weshalb sich der richtige Sättigungspunct nicht genau beobachten lasse. Schwarzenberg räth in diesem Falle, die Schwefelsäure durch eine genau ausreichende Menge Chlorbaryum auszufällen, oder das zuerst durch Ammoniak ausgefällte Eisenoxyd in Salzsäure zu lösen und auf die angegebene Weise von dem beigemengten Nickel zu trennen. — Die Anwendung von essigs. Ammoniak mit der Vorsicht, daß die Flüssigkeit beim Sieden schwach sauer bleibt, macht diese Umwege unnöthig.

Trennung  
von Nickel  
und Eisen.

T. H. Henry (1) giebt an, daß man zur Trennung des Nickels von Kobalt, nach dem Verfahren von Liebig (2), statt Blausäure und Kalilauge mit gleichem Erfolg käufliches Cyankalium anwenden könne, welches man einige Minuten mit Kohle geschmolzen und dann in kaltem Wasser gelöst habe. Bei der Trennung derselben Metalle nach der Methode von H. Rose (3) läßt sich, nach Henry, statt des Chlors auch Brom anwenden; in wenigen Stunden werde bei einer Temperatur von 50° das Nickel vollkommen kobaltfrei ausgefällt, ohne daß es nöthig sei, die Flüssigkeit so stark zu verdünnen, als es von Rose vorgeschrieben ist.

Trennung  
von Nickel  
und Kobalt.

(1) Chem. Gaz. 1855, 237; J. pr. Chem. LXVII, 62. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 971; f. 1853, 674. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 978.



Kobalt.

A. Stromeyer (1) hat eine Reihe von Versuchen angestellt über die Anwendbarkeit des von Fischer entdeckten und von Stromeyer (vgl. S. 409 f.) analysirten salpetrigs. Kobaltoxyd-Kalis,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{NO}_2 + 3(\text{KO}, \text{NO}_2) + 2\text{HO}$ , zur Trennung des Kobalts von anderen Metalloxyden, worüber schon im vorhergehenden Jahresbericht (f. 1854, 736) Mittheilungen gemacht worden sind. Das Salz ist in reinem Wasser etwas auflöslich, so daß das Waschwasser mit der zuerst abgelaufenen Flüssigkeit sich trübt; dagegen ist es in concentrirteren Lösungen von Kalisalzen selbst beim Kochen ganz unlöslich. Da es auch in Alkohol von 80 pC. unlöslich ist, so kann man zuerst mit einer Lösung von essigs. Kali auswaschen, und dieses dann mit Alkohol entfernen. Um das Salz bei Gegenwart anderer Metalloxyde vollkommen und von constanter Zusammensetzung (so daß es also zur Bestimmung des Kobaltgehaltes dienen kann) auszufällen, rath Stromeyer, nur so viel Wasser anzuwenden, daß auf 1 Kobaltoxydul nur etwa 300 Wasser kommen, da bei großer Verdünnung der Niederschlag sich zu langsam bilde und fest an die Glaswände ansetze; dann wird eine etwas concentrirte Lösung von salpetrigs. Kali (über dessen Bereitung vgl. S. 334) zugefügt und etwas mehr Essigsäure, als nöthig ist, um etwa niedergefallene kohlens. Salze wieder zu lösen. Das Becherglas wird mit einer concaven Glasplatte bedeckt 12 oder 24 Stunden stehen gelassen, worauf filtrirt und, wie schon angegeben, zuerst mit essigs. Kali, dann mit Alkohol ausgewaschen wird. Die Trennung gelang genau in solchen Lösungen, welche neben Kobalt noch Nickel-, Mangan-, Eisen-, Zinkoxyd, Thonerde, Magnesia, Kalk oder Chromoxyd enthielt; in Lösungen, welche durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle enthält, ist es zweckmäfsig, dieselben zuerst zu entfernen; einen Arsengehalt fällt man am besten mit Eisenoxyd aus. Stromeyer überzeugte sich, daß

(1) In der S. 409 angef. Abhandl.

der Kobaltgehalt von Kobalterzen annähernd nach diesem Verfahren gefunden werden kann.

C. Mohr (1) hat bei Gelegenheit der von ihm empfohlenen volumetrischen Kupferbestimmung (2) angegeben, daß eine von B. Kerl (3) bei den Kupferhütten des Oberharzes eingeführte gewichtsanalytische Kupferprobe — welche darauf beruht, daß das durch metallisches Eisen ausgeschiedene Kupfer dem Gewichte nach bestimmt wird — zwar den Vortheil habe, daß sie auf eine größere Reihe von Verbindungen und Legirungen anwendbar sei, aber auch in dem schwierigen Trennen des Kupfers vom Eisen und in der großen Oxydirbarkeit desselben einen nicht geringen Nachtheil zeige. — Streng (4) bestreitet diesen Einwurf von C. Mohr, sofern die Genauigkeit des Kerl'schen Verfahrens durch viele Versuche bestätigt und dieselbe noch unbedingt anwendbar sei, wenn neben Kupfer noch Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Blei und Silber vorhanden sind; sie lasse sich selbst mit den neuerdings von Kerl (5) beschriebenen Modificationen bei Gegenwart von Antimon, Arsen, Wismuth und Zinn anwenden. — F. Mohr (6) modificirt nun dieses Verfahren von Kerl in der Art, daß er das zur Fällung des Kupfers dienende Eisen durch Zink ersetzt. Die gelöste Kupferverbindung, deren etwaiger Salpetersäuregehalt vorher zerstört werden muß, wird bei Gegenwart von freier Salzsäure in einem kleinen Porcellantiegel, der mit einem Uhrglas bedeckt ist, mit Stückchen von destillirtem Zink behandelt, bis eine Probe der überstehenden Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff nicht mehr gefällt wird. Nachdem alles Zink gelöst ist, zieht man die ganz klare und farblose Flüssigkeit von dem rein rothen Kupferschwamm ab, wäscht letzteren zuerst mit salz-

Kupfer.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCII, 97. — (2) Jahresber. f. 1854, 787. — (3) Berg- und hüttenmänn. Zeitung, 1854, Nr. 5; Dingl. pol. J. CXXXI, 284. — (4) Pogg. Ann. XCIV, 506. — (5) Berg- und hüttenmänn. Zeitung, 1855, Nr. 5. — (6) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 215.

säurehaltigem, dann mit reinem Wasser, und wiegt das Kupfer.

Analyse von  
Messing und  
Bronze.

Zur Analyse von Bronze und Messing (Silicium, Zinn, Zink, Eisen, Kupfer, Blei enthaltend) befolgt H. Sainte-Claire Deville (1) das nachstehende Verfahren. Etwa 5 Grm. der Legirung werden in einem Kolben in Salpetersäure gelöst, die Lösung 20 Minuten lang gekocht, mit dem 2- bis 3fachen Vol. Wasser verdünnt und nochmals die gleiche Zeit gekocht, um das Zinnoxid und die Kieselsäure in der Salpetersäure ganz unlöslich zu machen. Man filtrirt nun, wägt das (bisweilen durch Spuren von Gold röthlich gefärbte) Zinnoxid, reducirt es in einem Strom von Wasserstoffgas und behandelt mit Salzsäure, wo die Kieselsäure zurückbleibt. Die salpeters. Lösung wird in einer Porcellan- oder Platinschale verdampft, die rückständigen Oxyde schwach geglüht, zerrieben und etwa 2 Grm. davon in einem Platin- oder Porcellanschiffchen in eine enge, etwa 15 Centim. lange Glasröhre gebracht, die an einem Ende zu einer feinen Spitze ausgezogen, am anderen Ende mit einem Kork verschlossen ist. Schiffchen, Röhre und Kork sind vorher tarirt; die Wägung der Oxyde wird vorgenommen, nachdem sie in einem trockenen Luftstrom in dem Apparat zum dunkelen Rothglühen erhitzt waren. Sodann leitet man unter Erhitzen mit einer einfachen Spirituslampe so lange einen Strom Wasserstoffgas darüber, als der Apparat noch an Gewicht abnimmt. Die Röhre enthält alsdann das Zink als Oxyd, das Kupfer, Blei und Eisen im metallischen Zustande. Schon aus der Farbe des Gemenges läßt sich die Beendigung der Reduction erkennen. Aus dem Gewichtsverlust ergibt sich der Sauerstoff der drei Oxyde, und wenn Blei und Eisen in zu geringer Menge vorhanden waren, so erhält man (wie bei der approximativen Analyse des Messings) durch Multipli-

(1) Ann. ch. phys. [8] XLIII, 473; Dingl. pol. J. CXXXVI, 365; im Auss. Pharm. Centr. 1855, 426; Chem. Gaz. 1855, 294.

cation des Verlustes mit 5 den Kupfergehalt. Man ver- Analyse von  
Messing und  
Bronze.  
mischt nun über schwefels. Ammoniak destillierte Schwefelsäure (in einer Menge etwa, die hinreichend wäre, doppelt soviel Eisen und Zink zu lösen, als die Legirung enthält) mit 200 bis 300 CC. Wasser, erhitzt die verdünnte Säure zum Sieden, bis alle Luft ausgetrieben ist, und läßt sie in einem fast ganz damit erfüllten und gut verschließbaren Kolben erkalten. Bringt man nun das die reducirten Metalle und das Zinkoxyd enthaltende Schiffchen in die Säure, so lösen sich Zink und Eisen auf, das Blei und Kupfer nicht. Man decantirt, wäscht die Metalle mit gekochtem Wasser aus (wo sich bei Luftzutritt eine Spur Kupfer lösen kann, die man durch einige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser ausfällt), verdampft die Lösung und wägt den auf etwa 400° erhitzten Rückstand, aus dem sich, wenn kein Eisen vorhanden ist, unmittelbar die Menge des Zinks berechnen läßt. Zur Trennung des Eisens vom Zink glüht man die schwefels. Salze in der Muffel, wägt die gebildeten Oxyde, befeuchtet sie mit concentrirter Salpetersäure bis zur völligen Lösung des Zinks, verdampft zur Trockene und erhitzt auf dem Sandbade, bis das salpeters. Eisenoxyd zersetzt ist; durch Behandlung mit salpeters. Ammoniak, dem man einige Tropfen Ammoniak zufügt, trennt man das Zink vom Eisenoxyd; letzteres wird gewogen. Das Gemenge von Kupfer und Blei löst man in Schwefelsäure unter Zusatz von Salpetersäure, verdampft zur Trockene und erhitzt auf 400°. Der Rückstand wird gewogen, das schwefels. Kupferoxyd von dem schwefels. Bleioxyd durch Wasser getrennt und letzteres ebenfalls gewogen.

Hautefeuille (1) löst 1 Grm. der Legirung in Salpetersäure auf, verdampft und behandelt mit ammoniakhaltigem Wasser, wodurch ein etwaiger Gehalt von Zinn, Blei, Antimon und Eisen abgeschieden wird. Die Flüssigkeit wird nun mit Essigsäure übersättigt und mit einer

(1) Compt. rend. XL, 187.

Analyse von  
Messing und  
Bronze.

Platte von reinem Blei 2 Stunden lang sehr nahe auf den Siedepunct erhitzt, wodurch das Kupfer, unter Entfärbung der Flüssigkeit, im metallischen Zustande ausgefällt wird. Es wird abfiltrirt, getrocknet und nach der Verwandlung in Oxyd gewogen. (Einen Rückhalt desselben an Blei oder Antimon trennt man durch Behandlung mit Salpetersäure, dann mit Ammoniak; einen etwaigen Gehalt an Arsen soll man, vor der Behandlung mit Essigsäure und Blei, durch ein bekanntes Gewicht von Bleioxyd entfernen.) Aus der kupferfreien Lösung wird das aufgelöste Blei durch Schwefelsäure gefällt, das Filtrat stark verdampft und mit überschüssigem Ammoniak die letzten Spuren von Blei entfernt. Enthält die Flüssigkeit, was an ihrer bläulichen Farbe erkannt wird, noch etwas Kupfer, so ist dieses nach dem Ansäuern mit Schwefelwasserstoff auszufällen und das ausgewaschene Schwefelkupfer, nach seiner Verwandlung in Oxyd, der Hauptmenge zuzufügen. Die nur Zinkoxyd und Ammoniaksalze enthaltende Flüssigkeit wird mit kohlen. Natron zur Trockene verdampft und aus der Lösung in Wasser, unter Zusatz von etwas kohlen. Natron, das Oxyd in der Siedehitze ausgefällt. — Dieses Verfahren hat sicher nur den Vortheil vor den bekannten, daß es neu ist.

Quecksilber.

H. Vohl (1) schlägt nachstehendes Verfahren zur Bestimmung des Quecksilbers vor, welches von der Thatsache ausgeht, daß Quecksilberchlorid und Chlorsilber durch Behandlung mit Schwefelsäure bei 100° nicht zersetzt werden, während alle übrigen Chlormetalle in schwefels. Salze verwandelt werden. Man löst die Substanz in Königswasser, verdampft die Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure wiederholt zur Trockne, löst sodann in Wasser und versetzt das Filtrat mit essigs. Natron (bei einer etwaigen Ausfällung von Chlorsilber soll dieses vorher abfiltrirt werden). Das Filtrat fällt man nun mit salpeters. Silberoxyd

(1) In der S. 770 angef. Abhandl.

und berechnet aus dem Gewicht des erhaltenen Chlorsilbers die äquivalente Menge von Quecksilber.

A. Levöl (1) macht darauf aufmerksam, daß bei der Silberprobe auf nassem Wege in dem Falle Schwierigkeiten entstehen, wenn die Legirung, wie es häufig vorkomme, neben Gold auch Zinn enthalte. Es bilde sich dann bei der Behandlung mit Salpetersäure Goldpurpur, der nicht bloß das Erkennen der vollkommenen Fällung des Silbers, sondern auch die rasche Abscheidung des Chlorsilbers sehr beeinträchtige. Die Probirer ziehen in einem solchen Fall die Cupellirung vor. Levöl empfiehlt nun, um diese Schwierigkeit, so wie auch den Einfluss, welchen die Anwesenheit von Schwefel hat, zu umgehen, die zu prüfende Legirung mit etwa 25 Grm. concentrirter Schwefelsäure einige Minuten zu kochen und nach theilweisem Erkalten mit der Lösung wie gewöhnlich zu verfahren.

Silber.

Nach Versuchen von H. Gericke (2), bezüglich deren Einzelheiten wir auf die Abhandlung verweisen, läßt sich bei Löthrohrversuchen, um aus der Färbung der Flamme einen Körper nachzuweisen, in vielen Fällen die Salzsäure durch Chlorsilber mit Vortheil ersetzen, da dieses in hoher Temperatur nur allmählig zersetzt wird. Sowohl die Intensität der Flammenfärbung, wie auch ihre Dauer, wird gesteigert bei Kali-, Kalk-, besonders aber bei Baryt- oder Strontianverbindungen, wenn man dieselben mit Chlorsilber gemengt am Zweckmäßigsten auf einem Eisendraht mittelst des Löthrohres erhitzt. Die geringste Menge Kupfer läßt sich, in einer Legirung z. B., an der blauen Färbung der Flamme noch erkennen. Auch beim Molybdän, dem Arsen, Blei und Antimon wird die Intensität der Flammenfärbung durch Chlorsilber erhöht. — W. Wicke (3) bestätigt die Empfindlichkeit dieser Reaction in Betreff des Kupfers.

Chlorsilber  
als Löthrohr-  
Reagens.

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 347; Dingl. pol. J. CXXXVII, 441; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 332. — (2) Pharm. Centr. 1855, 195. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 89.

Analyse der  
Platinerze.

Claus (1) theilt folgende Methode zur quantitativen Analyse von Platinerzen mit, welche sich einerseits auf die Unlöslichkeit des Platinchlorid-Chlorammoniums, so wie der ähnlichen Salze des Iridiums, Osmiums und Rutheniums, ferner des Rutheniums sesquichlorür-Chlorammoniums in Salmiaklösung, andererseits auf die Löslichkeit des Ammoniumiridiumsesquichlorürs und des entsprechenden Rhodiumsalzes in Salmiaklösung, und endlich auf die Ueberführbarkeit des Ammoniumiridiumchlorids in Ammoniumiridiumsesquichlorür durch Schwefelwasserstoff gründet. Er hält es für vortheilhaft, größere Mengen des Platinerzes, 10 Grm. z. B., zur Analyse anzuwenden. Das gereinigte und ausgelesene Erz wird ganz in der von Berzelius beschriebenen Weise in Königswasser aufgelöst und im Destillate das Osmium bestimmt. Die von dem unlöslichen Theil getrennte Lösung des Erzes wird im Wasserbad zur Trockene verdampft und dann einige Zeit im Sandbad auf 140 bis 150° erhitzt, um das Iridiumchlorid in Sesquichlorür zu verwandeln. Man löst nun in Wasser, unter Zusatz von etwas Salzsäure, fällt mit concentrirter Salmiaklösung und wäscht den Niederschlag auf einem gewogenen Filtrum zuerst mit verdünnter Salmiaklösung, dann mit 80procentigem Weingeist aus. Das getrocknete Doppelsalz wird nun gewogen, sein Metallgehalt bestimmt und das reducirte Metall nochmals in Königswasser gelöst, dem man einen Ueberschuß an Salpetersäure zugefügt hat. Der hierbei unlösliche Theil wird abfiltrirt, ausgewaschen, nach der Reduction im Wasserstoffstrom gewogen und als Iridium in Rechnung gebracht. Die Mutterlauge, aus welcher der Platinsalmiak gefällt wurde, wird sammt dem Waschwasser mit Chlorgas behandelt, bis sie die braunrothe Farbe des Iridiumchlorids angenommen hat, sodann im Wasserbad vollkommen zur Trockene verdampft und die zerriebene Salzmasse mit Alkohol von 80 pC. behandelt, bis er vollkommen farblos

(1) In der S. 423 angeführten Schrift, 55.

abläuft. Diese Lösung enthält alles Eisen und Kupfer, die auf gewöhnliche Weise bestimmt werden; von Platinmetallen ist kaum eine Spur vorhanden. Das unlösliche Salz, welches nun mit Ausnahme des Osmiums alle Platinmetalle enthält, von dem Ruthenium jedoch nur eine unbestimmbare Menge, wird mit verdünnter Salmiaklösung so lange ausgewaschen, bis die anfänglich rothe Lösung farblos abläuft. Diese Lösung enthält alles Rhodium und Palladium des Salzgemenges; sie wird eingetrocknet, im bedeckten Platintiegel vorsichtig geglüht, sodann im Wasserstoffstrom reducirt. Die gewogenen beiden Metalle werden nun mit Königswasser behandelt, die alles Palladium mit etwas Rhodium enthaltende Lösung fast zur Trockene verdampft, mit einem Tropfen Natronlauge versetzt, mit Cyanquecksilber gefällt und der Niederschlag, nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen, mit Wasserstoff reducirt und als Palladium gewogen. Die Menge desselben, von dem Gewicht der beiden Metalle abgezogen, giebt das Gewicht des Rhodiums. — Der das Iridium und Platin enthaltende Theil des unlöslichen Salzes wird mit Wasser zum Sieden erhitzt und mit so viel Schwefelwasserstoffwasser versetzt, als nöthig ist, um das Iridiumchlorid in Sesquichlorür zu verwandeln. Die stark verdampfte, jedoch nicht filtrirte Flüssigkeit wird nun mit concentrirter Salmiaklösung versetzt, wodurch alles Platin gefällt und das Iridium gelöst bleibt. Man filtrirt ab, wascht den Niederschlag mit concentrirter Salmiaklösung aus, verdampft das Filtrat zur Trockene, glüht das Salz vorsichtig und wiegt das Iridium nach der Reduction im Wasserstoffstrom. Das Platinsalz wird ebenfalls geglüht und die Menge des Metalls der zuerst erhaltenen hinzugerechnet. — Zur Vermeidung größerer Verluste ist es gut, das viel Salmiak enthaltende Salzgemenge in Papier eingewickelt und möglichst vorsichtig zu glühen. — Für die Darstellung der Platinmetalle in größerem Mafsstabe räth Claus, in derselben Weise wie für die quantitative Analyse angegeben zu verfahren; namentlich solle man

Analyse der  
Platinerse.



Analyse der  
Platinerze.

vermeiden, die nach der Abscheidung des Platins mit Salmiak in der Mutterlauge noch enthaltenen Platinmetalle mit Zink zu fällen. — Zur Analyse der Platinrückstände schließt Claus dieselben, nach Wöhler's Verfahren, dreimal durch schwaches Glühen mit feuchtem Chlorgas auf, wobei das meiste Osmium in die Wasser enthaltende Vorlage übergeht. Die gesammten Lösungen, welche neben viel Kochsalz alle Platinmetalle, aber wenig Palladium, nebst viel Eisen und Kupfer enthalten, werden stark eingengt und mit Chlor behandelt, um das vorhandene Iridiumsescuichlorür in Chlorid zu verwandeln. Man vermischt nun mit concentrirter Salmiaklösung, wo nach einiger Zeit alles Platin, Iridium, Ruthenium und Osmium herausfällt, während Rhodium, Palladium, Eisen und Kupfer gelöst bleiben. Der Niederschlag wird mit Salmiakwasser gewaschen, sodann in siedendem Wasser gelöst, einige Zeit im Kochen erhalten und mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt, wodurch Osmium und Ruthenium gefällt und nach der von Claus früher angegebenen Methode getrennt werden. Die das Platin und Iridium enthaltende Lösung wird zur Trennung beider Metalle wie oben (bei der Analyse der Platinerze) angegeben behandelt. — Die geringe Menge von Rhodium und Palladium in der vom Salmiakniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit ist schwer zu bestimmen; man fällt sie am besten mit ameisens. Natron aus und bestimmt im Filtrat Eisen und Kupfer. Diese Methode der Analyse von Platinrückständen ist nach Claus vorzugsweise anwendbar auf den in Königswasser unlöslichen Theil der Platinerze, weniger auf den an Rhodium reicheren Theil, welcher durch Fällung der Mutterlauge der Platinerzlösungen mit Eisen gewonnen wird.

Zur quantitativen Bestimmung der Metalle in den Doppelcyanüren der Platinmetalle mit Alkalimetallen hat Claus (1) es vortheilhaft gefunden, 1 Th. des Salzes mit

(1) In der S. 423 angef. Schrift, 95.

4 Th. salpeters. Quecksilberoxydul gemengt portionenweise im bedeckten Platintiegel zu erhitzen. Die Masse verpufft schwach und im Rückstand löst sich, nach der Verflüchtigung des Quecksilberoxyds, das Platinmetall wie das Alkali leicht bestimmen.

J. W. Slater (1) empfiehlt zur Erleichterung des Einäscherns organischer Substanzen, dieselben mit einem bekannten Gewicht reinen und feingepulverten Baryumhyperoxyds zu mischen.

Aschen-  
analyse.

J. Tipp (2) findet, daß das von Robertson (3) empfohlene Verfahren zur Feststellung des Gehalts der officinellen Blausäure mittelst Jodtinctur zu unrichtigen Resultaten führe.

Blausäure  
u. a. Cyanver-  
bindungen.

C. Mohr (4) hat eine Methode zur volumetrischen Bestimmung der Blausäure und der Cyanalkalimetalle beschrieben, welche sich darauf gründet, daß eine mit Ammoniak versetzte blausäurehaltige Flüssigkeit auf tropfenweisen Zusatz einer Auflösung eines Kupferoxydsalzes eine tief lasurblaue Färbung zeigt, welche anfangs augenblicklich, später langsamer, dann nicht mehr erscheint, was die Beendigung der Reaction andeute. Nach der Annahme von Mohr zersetzt sich hierbei das Cyanammonium mit dem Kupferoxyd nach der Gleichung:  $2 \text{CyNH}_4 + \text{CuO} = \text{CyCu} + \text{CyNH}_4 + \text{NH}_4\text{O}$  zu Kupfercyanid-Cyanammonium und Ammoniumoxyd, und je 1 Aeq. des zugefügten Kupfersalzes entspräche 2 Aeq. Cyan. Die von Mohr nach diesem Princip mit Blausäure, deren Gehalt vergleichend nach Liebig's Verfahren ermittelt wurde, angestellten Versuche gaben auch übereinstimmende Zahlen. Zur Ermittlung des Cyangehalts von Cyanmetallen empfiehlt Mohr (5), aus den-

(1) Chem. Gaz. 1855, 58; J. pr. Chem. LXV, 253. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 70. — (3) Jahresber. f. 1853, 681. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 198; im Auss. J. pr. Chem. LXVI, 129; Pharm. Centr. 1855, 409; Chem. Gaz. 1855, 248. — (5) Ann. Ch. Pharm. XCV, 110; im Auss. J. pr. Chem. LXVI, 468.

Blausäure  
u. a. Cyanver-  
bindungen.

selben den ganzen Cyangehalt in der Form von Blausäure in der Art abzudestilliren, daß die die Cyanverbindung zersetzende Salzsäure nie im Ueberschuß zugegen sei, was durch tropfenweises Zufließenlassen derselben erreicht werden kann. — Liebig (1) zeigte indeß, daß die durch Zufügen von Kupferoxydsalz zur ammoniakalischen Blausäure erhaltene Lösung nicht, wie die Methode voraussetzt, Kupfercyanid,  $\text{CuCy}$ , sondern Kupfercyanür,  $\text{Cu}_2\text{Cy}$ , enthalte, und daß die austretende Hälfte des Cyans mit dem Ammoniak sich in Harnstoff und Oxalsäure zerlege, jedoch ohne Bildung von Azulmsäure. Liebig fand weiter, daß

- die Menge der verbrauchten Kupferlösung für eine und dieselbe Menge von Blausäure sich nicht gleich bleibe, sondern sich mit der Menge und Concentration des Ammoniaks ändere. Verglichen mit der Titrimethode mittelst salpeters. Silberoxyd wurde stets mehr Blausäure gefunden, als wirklich vorhanden war.

Prüfung des  
Blutlaugen-  
salzes.

J. W. Slater (2) empfiehlt zur volumetrischen Ermittelung des Werths von käuflichem gelbem Blutlaugensalz, eine erhitzte Lösung desselben mit einer (auf reines Blutlaugensalz titrirten und aus krystallisirtem Salz bereiteten) Auflösung von übermangans. Kali zu versetzen, so lange die einfallenden Tropfen noch eine meergrüne Färbung hervorrufen.

Bestimmung  
des Zuckers.

Bödeker (3) macht auf einige Fehlerquellen der volumetrischen Bestimmung des Zuckers mittelst alkalischer Kupferoxydlösung aufmerksam. Er rath, den käuflichen Kupfervitriol zur Entfernung von darin enthaltenem schwefels. Eisenoxydul durch Umkrystallisiren aus schwefelsäurehaltigem Wasser, nach vorheriger Behandlung des

(1) Ann. Ch. Pharm. KCV, 118; im Ann. J. pr. Chem. LXVI, 463; Pharm. Centr. 1855, 559. — (2) Chem. Gaz. 1855, 460; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 421; J. pr. Chem. LXVII, 819. — (3) Aus Henle's und Pfleifer's Zeitschr. f. rationelle Med. VI, 2, 1855 in Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. LXXXVIII, 156.

Salzes mit Salpetersäure, zu reinigen. Da sowohl die käuf-  
liche Weinsäure, als auch das neutrale oder saure weins.  
Kali häufig für sich schon beim Kochen mit der alkalischen  
Kupferoxydlösung Kupferoxydul absetzen, so empfiehlt  
Bödeker die Anwendung des durch Umkrystallisiren  
gereinigten *Tartarus natronatus*, der diese Eigenschaft nicht  
besitze. 34,65 Grm. des Kupfervitriols in 200 CC. Wasser  
gelöst und 173 Grm. *Tartarus natronatus* in 480 CC. Aetz-  
natronlange von 1,14 spec. Gew. gelöst geben, mit einander  
gemischt und auf 1 Liter verdünnt, eine tadellose Probe-  
flüssigkeit. Da auch die beste Probelösung bei langem  
Kochen stets rothbraune Flocken abscheide, insbesondere  
wenn die Wärmequelle auf die unvollkommen benetzten  
Gefäßwände einwirke, so sei es zweckmässig, durch einen  
Tastversuch die ungefähre Zucker- resp. Flüssigkeitsmenge  
zu ermitteln, welche zur Reduction nothwendig ist, um bei  
dem zweiten genaueren Versuch das Kochen abkürzen zu  
können. Die Flüssigkeit ist in einer nicht zu flachen  
Schale, auf einer kleinen Flamme, oder auf einem Sandbad  
zu erhitzen. — Durch Behandlung von Chondrigen mit Sä-  
uren in der Siedehitze entsteht eine auf das Kupferoxyd  
reducirend wirkende Substanz; auch das Leucin hat diese  
Eigenschaft. Nur beim Blut ist dieß von Bedeutung, nicht  
aber beim Harn, hydropischen Transsudaten, oder der  
Milch. 0,180 Grm. Traubenzucker reduciren nach Böde-  
ker 36,1 CC. Kupferlösung = 0,397 Grm. Kupferoxyd, die-  
selbe Quantität Milchzucker reducirt aber nur 27 CC. Lö-  
sung = 0,298 Kupferoxyd; 3 Gewichtstheile Traubenzucker  
reduciren demnach eben so viel Kupferoxyd zu Oxydul, wie  
4 Gewichtstheile Milchzucker. Sowohl Rigaud wie Städ-  
eler und Krause (1) haben das Verhältniß von Trau-  
benzucker zu Milchzucker in dieser Beziehung wie 3,5 : 5  
gefunden. Nach Bödeker reduciren 180 Milchzucker

Bestimmung  
des Zuckers.

(1) Jahresber. f. 1854, 746.

Bestimmung  
des Zuckers.

nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (nicht aber mit Essigsäure) ebenfalls 36,1 CC. Kupferlösung.

Wicke und Listing (1) haben vergleichende Versuche angestellt über die Bestimmung des Zuckers in diabetischem Harn durch die optische Probe, durch Gährung und mittelst alkalischer Kupferoxydlösung. Zuerst schien die Bestimmung des Zuckers aus der Ermittlung, wieviel Kohlensäure bei der Gährung weggeht, kleinere Resultate zu ergeben, als die optische Probe; aber als das Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft durch den Schwefelsäureapparat bei den Gährungsversuchen mittelst eines vorgesteckten Chlorcalciumrohrs verhindert und so die Menge der entweichenden Kohlensäure richtiger gefunden wurde, ergaben diese beiden Methoden sehr genügend übereinstimmende Resultate (vgl. S. 153 dieses Berichts). Die Versuche, den Zuckergehalt des diabetischen Harns durch Titiren mittelst der Fehling'schen alkalischen Kupferoxydlösung zu bestimmen, ergaben denselben stets viel (um  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{3}{4}$  der ganzen Zuckermenge) zu groß. Es war schon früher bekannt, daß sich in dem diabetischen Harn neben Zucker noch andere organische Substanzen finden, welche das Kupferoxyd in alkalischer Lösung zu Oxydul reduciren.

Magnes-Lahens (2) hat die Beobachtung gemacht, daß Aldehyd oder aldehydhaltige Flüssigkeiten, ähnlich dem Traubenzucker, aus alkalischer Kupferoxydlösung Kupferoxydul reduciren. Er fand in dieser Weise im Wein, Wein-Branntwein (*Eau de vie*), Weinessig und destillirten Essig (nicht aber im Eisessig, der Holzessigsäure und dem käuflichen Alkohol) Aldehyd.

Stärkmehl.

Nach A. Béchamp (3) läßt sich Stärkmehl, das sich bei Gegenwart von Speichel, Blutserum u. s. w. mit Jod

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 87. 98. 100; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 827; J. pr. Chem. LXVII, 134. — (2) J. pharm. [8] XXVII, 37; J. pr. Chem. LXV, 318. — (3) J. pharm. [8] XXVII, 406.

nicht bläut, leicht erkennen, wenn man der auf Stärkmehl Stärkmehl. zu prüfenden Flüssigkeit 1 bis 2 Tropfen Jodtinctur und sodann, wenn nur eine gelbliche Färbung auftritt, einige Tropfen Kalilauge zufügt. Bei schwachem Uebersättigen mit Salpetersäure erscheint nun die blaue Farbe der Jodstärke.

L. Radlkofer (1) theilt eine Vorschrift mit zur Darstellung der als Reagens auf Zellstoff bei mikroskopischen Untersuchungen verwendeten jodhaltigen Zinklösung. Cellulose. Eine bei gewöhnlicher Temperatur bereitete Auflösung von Zink in Salzsäure wird in einer den Siedepunct des Wassers nicht viel übersteigenden Temperatur zum Syrup (von 2,0 spec. Gew. und mit viel Wasser sich nicht trübend) eingedampft und dieser nun mit Wasser bis zu 1,8 spec. Gew. verdünnt, wozu bei einem spec. Gew. = 2,0 der Chlorzinklösung auf 100 Th. der letzteren 12 Th. Wasser erforderlich sind. In 100 Th. dieser Flüssigkeit löst man nun in gelinder Wärme 6 Th. Jodkalium und so viel Jod, als die Flüssigkeit aufzunehmen vermag. Das so erhaltene Reagens hat die Consistenz von concentrirter Schwefelsäure, ist vollkommen klar, hell gelbbraun und färbt pflanzliche Zellstoffmembranen, und zwar fast augenblicklich, violett oder blau, ohne dieselben (wie dieß mit Jod und Schwefelsäure der Fall ist) allmählig aufzulösen oder in der Form zu verändern. Die Faser der rohen Baumwolle z. B. wird davon blauviolett gefärbt, das Parenchym eines Aloëblattes rein blau, ebenso durch Kochen mit Salpetersäure und chlors. Kali isolirte Holzzellen, letztere unter starkem Aufquellen ihrer Verdickungsschichten und spiralförmiger Drehung der ganzen Zelle. Das zu behandelnde Object muß von Wasser durchfeuchtet sein; ein zu viel oder zu wenig ändert die Färbung oder bedingt das gänzliche Ausbleiben. Durch Verdünnung des Reagens mit Wasser tritt die

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 332; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 127; Pharm. Centr. 1855, 566; Dingl.-pol. J. CXXXVIII, 152.

Cellulose.

rothe Farbe mehr hervor, und Gewebe, welche vordem rein blau gefärbt wurden, werden jetzt nur violett. Hatte die Lösung des Chlorzinks ein spec. Gew. von 1,9, so schwellen die Zellmembranen stärker auf, die Färbung wird reiner blau, aber weniger intensiv; bei einem spec. Gew. von 1,75 ist die Färbung mehr rothblau.

Prüfung von Oelen.

Nach der Angabe von Mailho (1) läßt sich im Leinöl, Nufsöl u. s. w. eine Beimengung eines von Cruciferen abstammenden fetten Oels (Colzaöl, Rüböl etc.) leicht daran erkennen, daß letztere in Folge eines Schwefelgehalts beim Behandeln mit einem Alkali eine Blei- oder Silberlösung schwärzende Flüssigkeit liefern. Beim Kochen des verdächtigen Oels mit dem Alkali in einem silbernen Gefäß schwärzt sich letzteres sogleich und deutlich, wenn nur 1 pC. des fetten Oels einer Crucifere beigemischt ist.

Colchicin.

Casper (2) berichtet über eine Vergiftung durch *Tinct. sem. Colchici* an 4 Personen. Den untersuchenden Experten, Schacht und Wittstock, gelang es, in einer halben Unze der Tinctur, sowie in dem Mageninhalt die Gegenwart einer organischen Base nachzuweisen, welche sich gerade so verhielt wie Colchicin, d. h. sie gab mit Platinchlorid, Gerbsäure und Jodtinctur Niederschläge. Schacht befolgte das von Stas (3) angegebene Verfahren. Wittstock zog den Mageninhalt mit Alkohol aus, der mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert war, verdunstete zum Syrup, löste in Wasser und vermischte das wieder eingedampfte Filtrat mit so viel Alkohol, als derselbe noch etwas abschied, und verdampfte die filtrirte Flüssigkeit von Neuem; die klare Lösung wurde mit etwas gebrannter Magnesia digerirt und dann mit Aether geschüttelt; der Verdampfungsrückstand des ätherischen Auszuges trat an Wasser eine Substanz ab, welche die obigen Reactionen des Colchicins zeigte.

(1) Compt. rend. XL, 1218; Instit. 1855, 202. — (2) Aus dessen Vierteljahrsschr. f. gerichtl. u. öffentl. Medic. III, Heft 3 in Arch. Pharm. [2] LXXXI, 1; Pharm. Centr. 1855, 139. — (3) Jahresber. f. 1851, 640.

J. Laneau (1) gründet auf die Löslichkeit des im <sup>Mutterkorn.</sup> Mutterkorn enthaltenen Farbstoffes in verdünntem Alkali, auf seine rosenrothe Färbung durch Säuren und auf die Wiederherstellung seiner ursprünglichen Farbe durch Alkalien ein Verfahren zur Nachweisung des Mutterkorns im Mehl. Man soll das Mehl mit einer Auflösung von 1 Th. Aetzkali in 200 Th. Wasser zu einem Teig anrühren und nach einigen Minuten so viel von einer Säure zusetzen, daß die Masse schwach sauer reagirt, und wieder mit dem alkalischen Wasser sättigen. Enthält das Mehl viel Mutterkorn, so wird es durch das Alkali dunkelfarbiger, geht durch die Säure in Rosenroth über und nimmt durch den Alkalizusatz seine frühere Farbe wieder an. Zur richtigeren Beurtheilung der Farbenveränderungen sei es erforderlich, Controlversuche mit Mehl anzustellen, welchem man etwas Mutterkorn zugefügt hat. — Nach Wittstein (2), welcher dieses Verfahren bei geringen Beimengungen von Mutterkorn unsicher findet, läßt sich noch eine Beimengung von  $\frac{1}{2}$  Mutterkorn im Mehl oder daraus gebackenem Brod durch Anrühren mit Kalilauge, an dem sich dann entwickelnden (von a. g. Propylamin herrührenden) Häringsgeruch erkennen.

Nach der Angabe von F. Lieshing (3) kommt die <sup>Prüfung der</sup> flüssige Orseille im Handel mit Campecheholzextract verfälscht vor. Ist der Gehalt an diesem Extract beträchtlich, so läßt es sich schon durch Zusatz von Alaun oder Zinnchlorür und Vergleichung der hervorgebrachten Farbe mit der von ächter Orseille erkennen. Sicherer gelingt dies jedoch auf folgendem Wege. Verdünnt man 50 Tropfen reiner Orseille mit 3 Unzen Wasser und so viel Essigsäure, daß saure Reaction eintritt und erhitzt dann mit 50 Tropfen frisch bereiteter Zinnchlorürlösung (1 Th. Salz auf

(1) Aus d. Journ. de Pharm. d'Anvers 1855, 91 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 581; Pharm. Centr. 1855, 885. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 535; Dingl. pol. J. CXXXIX, 456. — (3) Chem. Gaz. 1855, 219.



Prüfung  
der Orseille.

2 Th. Wasser), so wird die Flüssigkeit, sowie sie zum Sieden kommt, entfärbt, indem sie nur eine schmutzig-gelbliche Färbung und beim Stehen einen Absatz von derselben Farbe zeigt. Ein Tropfen Campecheholzextract in 3 Unzen Wasser gelöst und in gleicher Weise behandelt erzeugt eine deutliche violette Farbe, die auch nach mehrstündigem Kochen noch bleibt. Enthält die Orseille 3 bis 4 pC. des fraglichen Extracts, so ist das Campecheholzroth noch deutlich unterscheidbar, indem die gekochte Flüssigkeit eine bleibende graue Färbung erlangt. Bestände die Verfälschung aus dem Extract von Lima- oder Sapanholz, so bleibt die gekochte Flüssigkeit roth. An der Luft und auf Zusatz eines Alkali's erscheint die Orseillefarbe wieder, während die Campecheholzfarbe nur durch eine alkalische Zinnlösung verschwindet und bei Säurezusatz wieder auftritt.

Lieshing giebt noch an, daß im Handel rothe Orseillesorten vorkommen, die durch Alkalizusatz nicht blau werden, und daß beim Färben von Wolle mit einer reinen blauen und einer rothen Sorte, beide mit gleichviel Essigsäure angesäuert, erstere eine Scharlachfarbe und letztere ein dunkles Blauroth erzeugte. Er fand, daß die blaue Orseille diese Eigenschaft der rothen auf Zusatz einer geringen Menge von rothem Blutlaugensalz erlangte. Die Gegenwart dieses Salzes ist aber ohne Einfluß bei der Prüfung auf die Extracte der genannten Hölzer. Zur Prüfung verschiedener Orseillesorten auf ihr Färbevermögen schlägt Lieshing vor, die Farbenintensität bei gleichen Verdünnungen mittelst eines Colorimeters zu vergleichen, indem man durch Alkali- oder Essigsäurezusatz vorher gleiche Farbenuanzen hervorruft.

Prüfung  
der Milch.

E. Riegel (1) hat eine Zusammenstellung der verschiedenen, zur Prüfung der Milch bekannt gewordenen Methoden geliefert, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen müssen.

(1) N. Jahrb. Pharm. IV, 140.

J. Moleschott (1) beschreibt ausführlich, mit Rück-<sup>Cholesterin.</sup>sicht auf mikrochemische Reactionen, daß das Cholesterin mit Schwefelsäure, je nach dem Verdünnungsgrade der letzteren, verschiedene rothe Färbungen zeigen könne. Wir müssen auch hier bezüglich des Näheren auf die Abhandlung verweisen.

A. Vogel d. j. (2) hat einige Bemerkungen über das<sup>Gallenprobe.</sup> Verhalten organischer Substanzen, namentlich von Fetten, gegen Schwefelsäure und Zucker veröffentlicht. Er findet, daß alle Fette, feste wie flüssige, am deutlichsten Ricinusöl, mit Schwefelsäure und Zucker, oder auch mit Schwefelsäure und Essigsäure eine rothe Färbung geben. Auch trockene Galle für sich mit concentrirter Schwefelsäure und dann tropfenweise mit Wasser vermischt, färbt sich dunkelroth, dann dunkelblau (3).

Nach E. Humbert (4) färben sich Flüssigkeiten, welche<sup>Proteinkör-  
per.</sup> Albumin, Fibrin, Casein oder Leim enthalten, auf Zusatz der zur Zuckerprobe dienenden alkalischen Kupfervitriollösung schön violett, ähnlich einer Auflösung von übermangans. Kali. Bei einem größeren Gehalt an Albumin tritt die Reaction schon in der Kälte, andernfalls erst beim Erhitzen ein. Enthält die Lösung  $\frac{1}{100}$  Albumin, so wird es noch durch die Färbung angezeigt. Bei Fibrin, Casein und coagulirtem Albumin müssen die Flüssigkeiten bis zur Lösung der genannten Körper gekocht werden. Fibrin erzeugt eine mehr weinrothe, Leim eine Färbung mit bläulicher Nüance. Die rothe Flüssigkeit wird durch Säuren entfärbt, bei Albumin, Fibrin und Casein unter gleichzeitiger Bildung eines Niederschlags; durch Neutralisiren der Säure mit Kali entsteht die Färbung wieder.

(1) Compt. rend. XL, 861; J. pr. Chem. LXIV, 405; Pharm. Centr. 1855, 188. — (2) N. Jahrb. Pharm. III, 150. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1849, 608. — (4) J. pharm. [3] XXVII, 272.

Blutflocken.

H. Zollikofer (1) gründet, anlehnend an das Verfahren von H. Rose (2), auf den Eisengehalt des Hämatins und das Verhalten des letzteren gegen Chlor die nachstehende »combinirte« Methode der Untersuchung Blutspuren enthaltender Objecte. — A. Das fragliche Blut war nur kurze Zeit, d. h. nicht Monate lang, mit dem Eisenrost in Berührung. Der sorgfältig abgeschabte Rost wird mit nicht zu viel Wasser bei 50° längere Zeit digerirt und filtrirt. Das Filtrat enthält neben Albumin und den löslichen Blutsalzen auch das Hämatin, das selbst in geringer Menge in nicht zu sehr verdünnten Lösungen dem Wasser noch eine röthliche Färbung ertheilt. Man prüft es : 1) Durch Erhitzen bis zum Kochen, wobei je nach der Menge des aufgelösten Albumins und Hämatins ein entsprechendes, schmutzig röthliches Gerinnsel oder nur ein Opalisiren entsteht (man säuert zweckmäfsig die etwa alkalische Flüssigkeit mit etwas Essigsäure an). 2) Durch Auflösen dieser Flocken in erhitzter Kalilauge; das dadurch löslich gewordene Hämatin ertheilt der Flüssigkeit bei nicht zu starker Verdünnung einen derartigen Dichroismus, dafs dieselbe bei durchgehendem Lichte grün, bei darauffallendem aber roth erscheint. 3) Durch Zusatz (zu dieser oder zu einem Theil der ursprünglichen wässerigen Lösung) von concentrirtem (eisenfreiem) Chlorwasser im Ueberschufs, wo sich weisse Flocken (von Eiweifs und Chlorhämatin) namentlich an der Oberfläche ausscheiden. 4) Das (wenn nöthig etwas verdampfte) Filtrat von 3 wird mit etwas Schwefelcyankalium versetzt, wobei, je nach dem Eisengehalte desselben, eine durch Salzsäure nicht verschwindende röthlich-gelbe Färbung entstehen wird. Die Reactionen 3 und 4 *zusammen* hält Zollikofer für charakteristisch auf Hämatin und so-

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 247; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 217; J. pharm. [3] XXVIII, 209; Chem. Gaz. 1855, 149; Pharm. J. Trans. XIV, 517. — (2) Jahresber. f. 1854, 758.

mit auch für die Gegenwart von Blut. Mit einem etwa <sup>Blutflecken.</sup> 2 Quadratlinien großen, verwischten und veralteten Blutflecken auf Holz konnten diese Reactionen noch deutlich erhalten werden. — B. Ist der Eisenrost schon längere Zeit mit dem Blut in Berührung gewesen, wodurch das Hämatin, wie Rose zeigte, seine Löslichkeit in Wasser verloren haben kann, so kocht man am besten den Eisenrost mit einem nicht zu großen Ueberschufs von Aetzkalilösung aus und prüft das Filtrat wie oben nach 3 und 4. Stets ist der Eisenrost in dieser Weise zu behandeln, wenn die Resultate nach A negativ ausgefallen sind. — Vor allem wichtig ist es, sich zu überzeugen, daß die wässerigen Auszüge keine löslichen Eisensalze enthalten. In solchen Fällen hätte man sich von zwei analogen blutverdächtigen Objectstücken aus dem einen einen wässerigen, aus dem andern einen alkalischen Auszug zu bereiten. Im ersteren wäre durch Chlorwasser Hämatin und Eiweiß nachzuweisen, im alkalischen (von den löslichen Eisensalzen also freien) Auszuge könnte dann nach dem Uebersättigen mit Chlor das Eisen des Hämatins erkannt werden. Zollikofer überzeugte sich, daß Eiweiß die Löslichkeit von Eisenoxyd in Alkali nicht bedingt. Blutflecken auf Zeugen von Baumwolle, Leinwand, Wolle oder Seide werden mit lauwarmem Wasser (ohne Anwendung von Alkali) ausgezogen. Blutflecken auf Holz taucht man in einem Reagensglas unter Wasser, wo sich bei Gegenwart von getrocknetem Blut nach einiger Zeit röthliche Streifen zu Boden senken, während auf dem Holze eine flockige, voluminöse Masse sitzen bleibt, die sich unter dem Mikroskop als Faserstoff, meist begleitet von noch unversehrten Blutkugeln erkennen läßt.

---

## Apparate.

Ueber die Anwendung des Leuchtgases in Laboratorien zur Hervorbringung erhöhter Temperaturen sind mehrere Mittheilungen gemacht worden : von C. M. Wetherill (1) über die Anwendung des Leuchtgases bei organischen Analysen und zu anderen Zwecken im Laboratorium; von Hart (2) über einen Gasofen; von Pebal (3) über eine Gaslampe zum Erhitzen von Röhren und über eine mit Gas gespeiste Glasbläserlampe; von C. v. Hauer (4) über einen von S. Markus construirten Apparat zur Erzielung gleichförmiger Temperaturen mittelst einer Gaslampe.

Frankland (5) beschrieb Apparate, in welchen man chemische Einwirkungen unter sehr hohem Druck vor sich gehen lassen kann; Gorup-Besanez (6) einen verbesserten Sublimationsapparat.

Ville (7) beschrieb einen Apparat zur continuirlichen Entwicklung von Wasserstoff- oder Schwefelwasserstoffgas, in welchem man die Flüssigkeit, ohne den Apparat auseinander zu nehmen, erneuern kann, und welcher die Gase unter bestimmtem Druck ausströmen zu lassen gestattet.

Einen Apparat, um organische Substanzen zum Zweck der Analyse bei erhöhter Temperatur und vor der Einwirkung der Luft geschützt zu trocknen, beschrieb Rochleder (8); A. Vogel d. j. und C. Reischauer (9) eine neue Form der bei Löthrohrversuchen angewandten Platinpincetten und Platindrähte. Ueber Anfertigung von Burettens schrieb Alex. Müller (10), Osann (11) über ein verbessertes Filtrirgestell und eine Abänderung der pneu-

(1) Description of an apparatus for organic analysis by illuminating gas etc., Philadelphia 1854. — (2) Chem. Gaz. 1855, 175; J. pr. Chem. LXV, 252. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCV, 24. — (4) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1855, 1. Heft, 64; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 196. — (5) In der S. 576 unter (5) angef. Abhandl. — (6) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 265. — (7) Ann. ch. phys. [3] XLVI, 333. — (8) Wien. Acad. Ber. XVI, 8; J. pr. Chem. LXVI, 208. — (9) Dingl. pol. J. CXXXVIII, 44. — (10) Dingl. pol. J. CXXXVI, 121. — (11) J. pr. Chem. LXIV, 314.

matischen Wanne, A. Vogel d. j. über eine neue Construction des Aspirators (1) und eine verbesserte Form der Waschflasche (2).

Filhol (3) bestimmte den Ammoniakgehalt von Regenwasser. (4), welches in der ersten Hälfte des Jahres 1855 auf dem Land in der Nähe von Toulouse aufgefangen war, nach Boussingault's Methode (5). Er fand für 1 Liter Wasser :

Januar	Februar	März	April	Mai	Juni
0,00060	0,00082	0,00088	0,00044	0,00055	0,00070

im Mittel 0,00065 Grm. Ammoniak. Das in der Stadt Toulouse aufgefangene Regenwasser enthielt mehr Ammoniak, in 1 Liter im Januar 0,0026, im Februar 0,0066 Grm. — Wasser von Schnee, welcher im Februar auf ein Feld gefallen war, enthielt 0,00060, Wasser von Schnee, welcher während 36 Stunden auf dem Boden gelegen hatte, aber 0,0030 Grm. Ammoniak im Liter. — 1 Kubikmeter des Regenwassers, welches während der ersten 6 Monate 1855 in der Umgegend von Toulouse gefallen war, enthielt 26,540 Grm. feste Substanzen in Lösung, darin nur 2,850 Grm. Chlor-natrium und 3 Grm. salpeters. Natron.

Ueber den Jodgehalt des Regenwassers vgl. S. 316, hinsichtlich der Zusammensetzung der darin absorbirten Luft S. 758 f.

Ueber den Salzgehalt des Meeres, namentlich über den Zweck desselben, hat Chapman (6) seine Ansichten ausgesprochen. Payerne (7) hat unerhebliche Bemerkungen über die von dem Meerwasser absorbirte Luft gemacht.

(1) Dingl. pol. J. CXXXV, 118; N. Jahrb. Pharm. III, 201; Arch. Pharm. [2] LXXXIV, 77. — (2) N. Jahrb. Pharm. IV, 809. — (3) Compt. rend. XLI, 838; Pharm. Centr. 1855, 895. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1853, 705 ff.; f. 1854, 757 f. — (5) Jahresber. f. 1853, 657 ff. — (6) Instit. 1855, 208; Arch. ph. nat. XXIX, 381. — (7) Compt. rend. XL, 1085.

Meerwasser.

Pisani (1) untersuchte das Wasser des *Bosporus*. 1 Liter bei Bujucdere geschöpftes Wasser, von 1,01345 spec. Gew., enthielt

NaCl	KCl	MgCl	MgO, SO <sub>2</sub>	CaO, SO <sub>2</sub>	CaO, CO <sub>2</sub>	Summe
13,8582	0,0298	1,7940	1,2279	0,5169	0,1569	17,5837 Grm.

1 Liter Wasser ergab einmal 23,99 CC. Gas (bei 0° und 760<sup>mm</sup> Druck), worin 33,22 pC. CO<sub>2</sub>, 45,78 N und 21,00 O, ein andermal 22,27 CC. Gas, worin 27,1 pC. CO<sub>2</sub>, 48,7 N und 24,2 O. — Der Salzgehalt des Wassers ist nicht stets derselbe; das spec. Gew. wechselt zwischen 1,0121 und 1,0139, der Abdampfrückstand von 1 Liter Wasser zwischen 16,27 und 17,39 Grm.; der größte Salzgehalt zeigt sich bei Ost- und Nordostwinden, der kleinste wahrscheinlich bei Südwinden.

C. E. v. Baer (2) theilte eine von Mehner ausgeführte Analyse des Wassers vom *kaspischen Meere* mit. Das Wasser war von der Oberfläche des Meeres an der Landspitze Tjuk-Karagan geschöpft, welche Stelle Baer als den Mischungspunct der Wasser des tiefen und des flachen Beckens des kaspischen Meeres betrachtet, weshalb er glaubt, daß die Analyse des Wassers von dieser Stelle die mittlere Zusammensetzung der Wasser des kaspischen Meeres darlege. Mehner fand in 1000 Th. Wasser :

NaCl	KCl	MgO, SO <sub>2</sub>	CaO, SO <sub>2</sub>	MgO, 2 CO <sub>2</sub>	CaO, 2 CO <sub>2</sub>	Summe
8,9504	0,6510	3,2610	0,5592	0,2054	0,3730	14,0000

Baer bespricht noch, mit Zuziehung der Resultate früherer Analysen des Wassers von verschiedenen Stellen des kaspischen Meeres, den geringeren Salzgehalt des nördlichen flachen Beckens und den größeren des südlichen tiefen Beckens. — Das spec. Gewicht verschiedener Proben Wasser von der Südwestküste des kaspischen Meeres hat A. Moritz (3) bestimmt.

(1) Compt. rend. XLI, 532; Instit. 1855, 348. — (2) Petersb. Acad. Bull. XIII, 193; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 161. — (3) Petersb. Acad. Bull. XIV, 161; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 5.

Du Ponteil (1) untersuchte Wasser, welches von E. Blake aus einem heißen See auf der vulkanischen Insel White Island, Plenty-Bay, *Neuseeland*, geschöpft war. Das spec. Gew. war 1,0826; 100 Th. des gelben, klaren, sehr sauer reagirenden Wassers ergaben :

KO, SO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3SO <sub>4</sub>	MgO, SO <sub>4</sub>	KO, SO <sub>4</sub>	NaO, SO <sub>4</sub>	MgCl	Fe <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	PO <sub>5</sub>	ClH	SiO <sub>2</sub>
1,2898	0,8546	0,1894	0,2095	0,8689	0,0657	2,7567	0,2268	10,389	0,0052

zusammen 15,8051 feste Bestandtheile (auch Spuren von Mangan und Borsäure). Der direct gefundene Abdampfrückstand betrug 15,731 pC. vom Gewicht des Wassers.

Peligot (2) fand bei Untersuchungen über das Wasser <sup>Brunnen-, Quell- und Flusswasser.</sup> der *Seine* den Gehalt desselben an festen Bestandtheilen <sup>und Flusswasser.</sup> sehr wechselnd; 1 Liter Wasser, an demselben Ort (zu <sup>Franken- u. Saale.</sup> Paris am Pont-neuf) zu verschiedenen Zeiten (im Januar bis März 1855) geschöpft, hinterließ 0,150 bis 0,363 Grm. Abdampfrückstand. Eben solche Schwankungen in dem Gehalt an festen Bestandtheilen ergaben sich für das zu verschiedenen Zeiten an anderen Orten geschöpfte Seinewasser; die Ursachen derselben wurden nicht nachgewiesen. — Er untersuchte auch die Menge der im Seinewasser enthaltenen Gase, namentlich der Kohlensäure. Er fand, daß das absorbirte Gasgemenge, nach Abzug der Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff in dem Verhältniß enthält, welches durch die Zusammensetzung der Atmosphäre und die Absorptionscoefficienten dieser beiden Gase bedingt ist (3); in 100 Theilen des durch Kochen ausgetriebenen Gasgemenges fand er zu verschiedenen Zeiten (im Januar bis Mai 1855) 30 bis 54 Volumprocente Kohlensäure, in 1 Liter Wasser 20 bis 30 CC. s. g. freie Kohlensäure und mehr

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 198; im Ausz. J. pr. Chem. LXVII, 249; Chem. Centr. 1856, 4; Ann. ch. phys. [8] XLVI, 238. — (2) Ann. ch. phys. [8] XLIV, 257; Compt. rend. XL, 1121; Inst. 1855, 196; J. pharm. [8] XXVIII, 81. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1853, 217, und S. 283 dieses Berichts.



Brunnen-,  
Quell- und  
Flufswasser.  
Französische.

gelöst. Er erörtert, daß so viel Kohlensäure nöthig ist, um die vorhandenen kohlens. Salze von Kalk und Magnesia in Auflösung zu halten (1), und weiter den Einfluß dieses beträchtlichen Gehalts der Flufswasser an Kohlensäure auf die Atmosphäre. Er glaubt, daß die Absorption der Kohlensäure durch das Wasser wesentlich dazu diene, die Zusammensetzung der Atmosphäre constant zu erhalten, sofern dadurch die durch Athmungs- und Verbrennungsprocesse und namentlich durch vulkanische Exhalationen der Luft stets zugeführte Kohlensäure wieder aus ihr entfernt werde, wozu die Zerlegung der Kohlensäure durch die Pflanzen nicht hinreiche. Er bespricht ferner, daß das Regenwasser, indem es in dem Boden mit Luft von großem Kohlensäuregehalt (2) in Berührung komme, dieses Gas absorbiren müsse, welches es den Pflanzen zuführe und mit welchem beladen es als Quellwasser ausströme; er leitet in dieser Weise den Kohlensäuregehalt der Flufswasser und des Meerwassers ab.

Auch Poggiale (3) hat das Wasser der *Seine* zu verschiedenen Zeiten (vom December 1852 bis December 1853) untersucht. 1 Liter Wasser, am Pont d'Ivry mitten im Strom geschöpft, enthielt 0,007 bis 0,118 Grm. suspendirte Substanzen, die größeren Mengen im Allgemeinen bei höherem Wasserstand; das Suspendirte enthalte durchschnittlich 3,39 pC. organische Substanz, 60,31 kohlens. Kalk und kohlens. Magnesia, und 35,60 Kieselerde. In 1 Liter Wasser fand er durchschnittlich 23,3 CC. Kohlensäure (abgesehen von der in Form von einfach-kohlens. Salzen darin enthaltenen; zu verschiedenen Zeiten wurden zwischen 21 und 26 CC. gefunden), 9 CC. Sauerstoff und 20 CC. Stickstoff gelöst. 1 Liter Wasser ergab 0,190 bis 0,277,

(1) Peligot führt hier an, daß nach seinen Versuchen von luft-freiem Wasser 50000 Theile nöthig sind, um 1 Th. einfach-kohlens. Kalk bei gewöhnlicher Temperatur zu lösen. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 785. — (3) J. pharm. [8] XXVIII, 321.

im Durchschnitt 0,241 Grm. Abdampfrückstand, im Sommer im Allgemeinen einen größeren als im Winter. Die in 1 Liter Wasser gelösten Substanzen seien durchschnittlich, abgesehen von erheblichen Mengen salpeters. Salze und organischer Materien und einer Spur von Kalisalzen (bezüglich der für Wasser, das zu verschiedenen Zeiten geschöpft war, erhaltenen Zahlen verweisen wir auf die Abhandlung) :

Brunnen,  
Quell- und  
Flußwasser.  
Französische.

Kohlens. Kalk	0,117 Grm.
Kohlens. Magnesia	0,019
Kohlens. Eisen- und Manganoxydul und Thonerde	0,004
Schwefels. Salze von Kalk, Magnesia und Natron	0,018
Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlornatrium	0,011
Kieselarde	0,004
Ammoniak	0,00017
	<hr/> 0,233

Untersuchungen von Bineau (1) über die Gewässer des Flußgebiets der *Rhone* sind nur auszugsweise bekannt geworden. Bineau bespricht den geringen Gehalt dieser Gewässer an Ammoniak, den großen Gehalt des Flußwassers (0,0005 bis 0,005 Grm. in 1 Liter Wasser) an salpeters. Salzen, die Abnahme dieses Gehalts in Gewässern, in welchen Pflanzen wachsen, und den Einfluß des Gehalts des Wassers an salpeters. Salzen auf die Pflanzenentwicklung (vgl. S. 706 ff.), ferner den Gehalt an kohlens. Kalk und an s. g. freier Kohlensäure, von welcher letzteren er fand, daß ihre Menge häufig der des kohlens. Kalks äquivalent ist (d. h. daß sie nicht frei, sondern in Form zweifach-kohlens. Salze gelöst ist); den kohlens. Kalk der Gewässer betrachtet er als den Bestandtheil, welcher vorzugsweise die Absorption von Kohlensäure bedinge, dieselbe fester gebunden halte und die Ueberführung derselben zu den Pflanzen vermittele.

Neue Untersuchungen von Filhol über die Mineral-

(1) Compt. rend. XLI, 511; Instit. 1855, 847.

Brunnen-,  
Quell- und  
Flußwasser.  
Frankreiche.

wasser der Pyrenäen, über welche nur eine kurze Anzeige (1) vorliegt, besprechen wir nach dem Erscheinen der ausführlicheren Abhandlung. Auf eine Mittheilung von Cazin (2) über die organischen Substanzen im Mineralwasser von *Bagnères-de-Luchon* müssen wir uns begnügen hinzuweisen. Ueber die stickstoffhaltige organische Substanz (das *Barégin* oder *Glairin*) in Schwefelwassern hat auch J. Bouis (3) Untersuchungen angestellt und die Natur derselben durch Elementaranalysen zu erforschen gesucht, ohne indeß zu bestimmten Resultaten zu kommen.

O. Henry und Lhéritier (4) untersuchten die Mineralwasser von *Plombières*. Sie geben an für 1 Liter Wasser (dessen spec. Gew. stets von dem des reinen Wassers nicht merklich verschieden ist) folgende Bestandtheile in Grammen (für alle Wasser geben sie auch an Spuren von Eisenoxyd, Lithion, Phosphorsäure, Anzeigen von Jod, zweifelhafte Anzeigen von Fluor und Borsäure) :

	Source du Crucifix	Source des Dames	Source Sainte- Catherine	Fontaine Godet	Bain Romain	Bain tempéré	Bain Impérial
Kieselerde . .	0,0200	0,0116	0,0428	0,0226	0,0810	0,0240	0,0150
Thonerde . .	0,0120	0,0100	0,0110		0,0180	0,0110	
Kiesels. Natron *)	0,0518	0,0818	0,0818	0,0172	0,0690	0,0560	0,0290
„ Kali . .	0,0080	0,0040	0,0318				
„ Kalk . .	0,0454	0,0820	0,0258	0,0111	0,0390	0,0126	0,0140
„ Magnesia							
Chlornatrium .	0,0450	0,0860	0,0400	0,0080	0,0800	0,0800	0,0100
Chlorkalium .							
Schwefels. Natron	0,0810	0,0820	0,1100	0,0090	0,0510	0,0560	0,0300
Arsens. Natron .	0,0006	0,0007	0,0006	?	?	?	?
Stickstoffhaltige organ. Substanz	0,0800	0,0900	0,0500	0,0040	?	?	?
Summe dieser Bestandtheile .	0,2838	0,2781	0,3118	0,0669	0,2280	0,1896	0,0960

\*) 3 NaO, 2 SiO<sub>2</sub>.

(1) Compt. rend. XLI, 698. — (2) J. pharm. [3] XXVIII, 175. —  
(3) Compt. rend. XLI, 1161. — (4) J. pharm. [3] XXVIII, 333. 408.

Source savonneuse		Source ferrugineuse de Bourdeille		Brunnen-, Quell- und Flußwasser. Französische.
Kieselerde . . . .	0,01800	Kieselerde . . . .		
Thonerde . . . .	0,01400	Kiesels. Natron . . . .		
Kiesels. Natron . . . .	0,02700	„ Kalk . . . .		0,05780
„ Kali . . . .		„ Magnesia . . . .		
„ Kalk . . . .	0,00630	„ Kali . . . .		
„ Magnesia . . . .		Thonerde . . . .	0,00750	
2f.-kohlens. Kalk . . . .	0,01010	2f.-kohlens. Kalk . . . .	0,01660	
„ „ Magnesia . . . .		„ „ Magnesia . . . .		
Chlornatrium . . . .	0,00400	„ „ Eisenoxydul . . . .	0,02350	
Chlorcalcium . . . .	0,01710	Quells. Eisenoxydul . . . .	0,00004	
Chlormagnesium . . . .		Arsens. „ . . . .	0,00450	
Schwefels. Kalk . . . .	0,02200	Chlornatrium . . . .	0,01230	
„ Natron . . . .	0,00049	Chlorkalium . . . .		
Arsens. Natron . . . .	0,01000	Schwefels. Natron . . . .		
Stickstoffh. organ. Subst. . . .	0,12899	„ Kalk . . . .		
		Stickstoffh. organ. Subst. . . .	Spur	
		Summe dieser Bestandth. . . .	0,12174	
		Freie Kohlensäure . . . .	17 <sup>cc</sup>	

Mittheilungen von A. Chevallier d. j. (1) über die Mineralquellen bei *Clermont* und namentlich über die von *Royat* enthalten keine neuen chemischen Untersuchungen.

Lefort (2) untersuchte die Mineralquellen von *Châteauneuf* (Puy-de-Dôme). Er fand für 1 Liter Wasser die folgenden, in Grammen angegebenen Mengen Bestandtheile (in allen Wassern auch Spuren von Arsen, Thonerde und Lithion, und Anzeigen von organischer Substanz) :

	Source Desaix	Source de la Pyramide	Euvette du grand bain chaud	Source du Petit-Moulin	Source du Pavillon (Champfleuret)	Source du Petit-Rocher	Source de Chevalier
Temperatur . . . .	16,5°	25°	38,5°	15,75°	16°	21,5°	30°
Spec. Gewicht . . . .	1,0017	1,0029	1,0018	1,0016	1,0035	1,0016	1,0014
2f. kohlens. Natron . . . .	1,612	1,580	1,279	0,984	1,620	0,528	0,772
„ „ Kali . . . .	0,519	0,730	0,621	0,525	1,089	0,539	0,426
„ „ Kalk . . . .	0,516	0,642	0,380	0,475	0,750	0,545	0,228
„ „ Magnesia . . . .	0,121	0,237	0,213	0,248	0,435	0,126	0,101
„ „ Eisen- oxydul . . . .	0,018	0,042	0,022	0,062	0,016	0,042	0,010
Schwefels. Natron . . . .	0,250	0,485	0,483	0,234	0,891	0,271	0,186
Chlornatrium . . . .	0,413	0,433	0,374	0,804	0,877	0,283	0,173
Kieselerde . . . .	0,103	0,109	0,115	0,085	0,092	0,100	0,078
Abdampfückstand, gefunden . . . .	2,848	3,216	3,071	2,288	3,480	2,340	1,580
Freie Kohlensäure . . . .	1,835	1,321	0,752	1,467	1,986	2,024	1,512
Schwefelwasserstoff . . . .	—	Spur	Spur	—	—	—	Spur

(1) Die Citate folgen auf der nächsten Seite.

Brunnen-,  
Quell- und  
Flusfwasser.  
Französische.

	Source de Cham- bon-Lacroix	Source thermale du grand bain chaud	Source du bain Auguste	Source du bain Julie	Source du bain tempéré	Source du bain du Petit-Rocher	Source du bain de la Rotonde
Temperatur .	19,5°	37°	32°	32°	35°	25°	29°
Spec. Gewicht .	1,0015	1,0018	1,0027	1,0027	1,0020	1,0016	1,0016
2 f. kohlen. Natron	0,757	1,296	1,454	1,352	1,288	0,915	1,209
" " Kali .	0,879	0,540	0,498	0,575	0,551	0,430	0,664
" " Kalk .	0,706	0,314	0,448	0,391	0,401	0,408	0,257
" " Magnesia	0,356	0,204	0,209	0,191	0,212	0,175	0,145
" " Eisen- oxydul	0,050	0,084	0,082	0,036	0,027	0,022	0,028
Schwefels. Natron	0,126	0,470	0,428	0,442	0,470	0,428	0,296
Chlornatrium .	0,175	0,395	0,449	0,411	0,451	0,340	0,375
Kieselerde .	0,010	0,101	0,122	0,126	0,121	0,095	0,095
Abdampfückstand, gefunden .	2,008	3,082	3,154	2,996	3,080	2,364	2,300
Freie Kohlensäure	1,881	1,195	1,019	1,457	1,318	1,155	1,730
Schwefelwasserstoff	—	—	—	—	—	Spur	—

Englische.

R. D. Thomson (3) hat Untersuchungen ausgeführt über das in London zum Verbrauch kommende Wasser. Bezüglich des der Themse entnommenen fand er, daß seine Zusammensetzung von dem Stand des Wassers in dem Fluß abhängt; er untersuchte das an verschiedenen Orten zur Fluthzeit (a) und bei Ebbe (b) geschöpfte Wasser der *Themse* und fand in 1 Gallone (dem durch 70000 Grains Wasser erfüllten Raum) folgende in Grains ausgedrückte Mengen von Verunreinigungen :

	Themsewasser geschöpft bei							
	Vauxhall		Hungerford		London-Bridge		Greenwich	
	a	b	a	b	a	b	a	b
Mechanische Beimeng.	60,50	10,26	64,64	16,80	63,44	3,52	3,70	
Organ. Verunrein.	5,28	4,34	5,80	8,40	4,72	7,86	19,44	
Unorgan. " "	36,64	12,54	45,24	23,64	45,08	21,20	72,54	
Summe . .	102,42	27,14	115,68	48,84	113,24	32,08	95,68	
darin Chlor . .	22,00	?	24,00	?	24,00	?	?	

Der Abdampfückstand, welchen das von den aus der

(1) J. chim. méd. [4] I, 481. 545. — (2) J. pharm. [3] XXVII, 241.  
— (3) Chem. Soc. Qu. J. VIII, 97.

Themse schöpfenden Etablissements in London gelieferte Wasser hinterläßt, wurde hiermit im Zusammenhang sehr schwankend gefunden; 1 Gallone Wasser von der Southwark Company hinterließ z. B. im August 1854 56,26, im März 1855 23,15 Grains Abdampfrückstand.

Brunnen-,  
Quell- und  
Flußwasser.  
Englische.

Für die durchschnittliche Zusammensetzung der in London zum Verbrauch kommenden (durch Stehenlassen oder auch durch Filtriren gereinigten) Wasser giebt Thomson nach seinen Untersuchungen, die im September bis December 1854 angestellt wurden (1), folgende Zahlen an; der Gehalt an Bestandtheilen ist wiederum in Grains für 1 Gallone Wasser ausgedrückt, die Härte in Graden der Clark'schen Scale (2) angegeben.

	Der Themse entnommen :					Anderswoher :		
	Lambeth Company	Grand Junction Company	West Middlesex Company	Chelsea Company	Southwark Company	New River Company	East London Company	Kent Company
Organ. Substanz . . . .	1,390	1,920	2,080	5,410	3,560	2,330	1,940	1,480
Kieselerde . . . . .	0,360	0,090	0,520	1,511	0,240	0,180	0,320	0,420
Eisenoxyd . . . . .	0,215	0,730	0,460	0,639	0,460	0,400	0,520	0,130
Thonerde . . . . .								
Phosphors. Salze . . . .	10,144	8,870	9,919	9,550	10,700	11,985	11,997	9,540
Kohlens. Kalk . . . . .	2,149	2,368	2,109	6,432	3,179	1,812	0,897	3,085
Schwefels. Kalk . . . . .	Spur	Spur	Spur	Spur	0,076	Spur	Spur	Spur
Salpeters. Kalk . . . . .	—	—	—	—	2,108	—	—	—
Chlorcalcium . . . . .	0,592	0,720	0,720	0,428	0,500	0,855	0,743	0,210
Kohlens. Magnesia . . . .	—	—	—	1,890	—	—	—	—
Schwefels. Magnesia . . .	0,617	0,542	0,360	1,947	2,101	Spur	0,237	0,949
Chlormagnesium . . . . .	0,730	0,553	0,577	2,903	2,413	0,712	0,682	1,153
Schwefels. Kali . . . . .	—	—	—	—	Spur	—	—	—
Chlorkalium . . . . .	—	—	—	Spur	Spur	—	—	—
Schwefels. Natron . . . .	—	—	—	—	Spur	—	—	—
Kohlens. Natron . . . . .	—	—	—	—	Spur	—	—	—
Chlornatrium . . . . .	0,966	0,947	1,637	29,797	16,001	2,355	1,125	0,874
Summe dieser Bestandth.	17,153	16,740	18,443	60,017	40,593	20,629	18,461	17,841
Abdampfrückstand, direct bestimmt . . . . .	17,440	16,920	18,970	60,170	41,780	20,780	18,300	17,760
Kohlens. Ammoniak . . . .	0,064	—	—	—	0,840	—	—	—
Härte . . . . .	13,2°	12,6°	12,8°	18,4°	18,2°	14°	14,2°	12,2°

(1) Die Citate folgen auf der nächsten Seite.

Brunnen-,  
Quell- und  
Flusswasser.  
Englische.

A. B. Northcote (3) untersuchte zwei Salzsoolen von Worcestershire : die *Droitwich*-Soole *a* geschöpft im Januar und *b* geschöpft im August 1854, und die *Stoke*-Soole, geschöpft im August 1854. Für 100 Theile Soole fand er :

Spec. Gew. . . .	Droitwich-Soole		Stoke-Soole
	<i>a</i> 1,1893	<i>b</i> 1,1792	1,2044
Chlornatrium . . . .	23,2932	22,4521	25,4923
Bromnatrium . . . .	Spur	Spur	Spur
Schwefels. Kali . . . .	—	Spur	Spur
„ Natron . . . .	0,3712	0,3905	0,5943
„ Kalk . . . .	0,3690	0,3878	0,2612
Kohlens. Natron . . . .	0,1882	0,1157	0,0161
„ Magnesia . . . .	0,0420	0,0343	0,0347
Phosphors. Kalk . . . .	—	Spur	Spur
„ Eisenoxyd . . . .	—	Spur	Spur
Kieselerde . . . .	Spur	Spur	Spur
Summe dieser Bestandtheile . .	24,2186	23,8804	26,3991
Abdampfückstand, gefunden . .	24,2064	23,4205	26,4749

Deutsche.

Fresenius (4) hat von den Mineralquellen zu *Langenschwalbach A* den Stahlbrunnen, *B* den Weinbrunnen, *C* den Paulinenbrunnen, *D* den Rosenbrunnen untersucht. Er fand für 1000 Th. Wasser (halbfreie Kohlensäure ist die zur Bildung zweifach-kohlens. Salze nöthige; der Gehalt an wirklich freier Kohlensäure ist, außer nach Gewicht, auch für 1000 Cubikcentimeter Wasser in Cubikcentimetern für die Quelltemperatur und 760<sup>mm</sup> Barometerstand angegeben; in allen vier Quellen finden sich auch Spuren von phosphors. Natron und höchst geringe Spuren von bors. Natron und organischen Materien) :

(1) Die früher (Jahresber. f. 1851, 656 ff.) mitgetheilten Untersuchungen von Graham, Miller und Hofmann waren im Winter angestellt worden. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 608 ff. — (3) Phil. Mag. [4] IX, 27; Pharm. J. Trans. XIV, 377. — (4) J. pr. Chem. LXIV, 335; im Auss. Pharm. Centr. 1855, 338.

Temperatur Spec. Gew.	Brunnen-, Quell- und Flußwasser. Deutsche.			
	A 9,2-10,4° 1,000688	B 9,6-10° 1,001510	C 9,3-10,4° 1,000684	D 9,2-11,3° 1,000768
Kohlens. Natron . .	0,014578	0,173377	0,012377	0,018406
„ Kalk . .	0,158687	0,397312	0,149655	0,201223
„ Magnesia . .	0,189278	0,397110	0,111019	0,132268
„ Eisenoxydul . .	0,060738	0,041906	0,048966	0,048182
„ Manganoxydul . .	0,018327	0,006574	0,008627	0,008046
Chlornatrium . .	0,006723	0,008630	0,006605	0,008223
Schwefels. Natron . .	0,007922	0,006193	0,006313	0,008066
„ Kali . .	0,003746	0,007469	0,004069	0,003467
Kieselerde . .	0,032070	0,046500	0,026008	0,027545
Summe d. festen Bestandth.	0,482059	1,085071	0,373639	0,445426
Abdampfückstand, gefunden	0,8963	1,085	0,34130	0,427661
Halbfreie Kohlensäure . .	0,174754	0,478201	0,151008	0,182838
Freie Kohlensäure . .	{ 2,981672 (=1571 <sup>cc</sup> )	{ 2,710873 (=1427 <sup>cc</sup> )	{ 2,373634 (=1251 <sup>cc</sup> )	{ 2,286261 (=1205 <sup>cc</sup> )
Schwefelwasserstoff . .	{ 0,000116 (=0,08 <sup>cc</sup> )	{ 0,000116 (=0,08 <sup>cc</sup> )	{ 0,000116 (=0,08 <sup>cc</sup> )	{ 0,000116 (=0,08 <sup>cc</sup> )

Der Ocher des Stahlbrunnens ergab, bei 100° getrocknet, 60,06 pC. Eisenoxyd, 0,29 Manganoxyd, 1,04 Phosphorsäure, 0,0137 Arsensäure, 23,10 Kieselerde und unlöslichen Rückstand (Sand mit etwas Thon), 13,20 Wasser, 2,2963 Kalk, Magnesia, Baryt, Strontian, Kupferoxyd, Bleioxyd, Kohlensäure und organische Materien.

E. Harms (1) hat Analysen mehrerer Trinkwasser der Stadt *Oldenburg* mitgetheilt.

Bley (2) fand bei einer wiederholten Untersuchung (3) des Arsengehalts in dem Ocker der Mineralquellen zu *Alexisbad* in dem lufttrockenen Ocker der Badequelle 1,6476 pC. arsenige Säure (auch eine Spur Antimon), in dem lufttrockenen Ocker der Trinkquelle 0,1125 pC. arsenige Säure (kein Antimon, aber noch 0,0511 pC. kohlenz. Zinkoxyd).

Ueber die Zusammensetzung einiger bayerischer Gewässer vergl. S. 709.

Fehling (4) hat Mittheilungen gemacht über die

(1) Arch. Pharm. [2] LXXXII, 289. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXXII, 129. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1016. — (4) Württembergische naturwissenschaftl. Jahreshfte, 11. Jahrg., 126.



Brunnen-,  
Quell- und  
Flusswasser.  
Deutsche.

Schwankungen in dem Gesamtgehalt des Wassers eines und desselben Brunnens zu *Stuttgart* an gelösten Salzen. In einem Zeitraum von 18 Monaten schwankte der von 10000 Th. klaren (von den suspendirten Substanzen durch Absetzenlassen der letzteren befreiten) Wassers beim Abdampfen hinterlassene Rückstand zwischen 22 und 55 Th.

G. Dahlmann (1) fand in 100 Th. der (künstlich bereiteten) Soole von *Hall* in Württemberg (spec. Gew. 1,199) 25,45 Chlornatrium, 0,21 schwefels. Kalk, 0,015 kohls. Kalk, nebst Spuren von Magnesiumsalzen.

Wandesleben (2) untersuchte das Wasser *A* der *Oestringer* Schwefelquelle (bei Langenbrücken in Baden), G. Müller (3) das Wasser (*B*) der Stahlquelle bei *Weinheim* an der Bergstrasse und den Ocker (*C*) dieses Wassers. Für 1000 Grm. Wasser sind angegeben :

Spec. Gew. .	<i>A</i> 1,00176	<i>B</i> 1,001	<i>C</i>
Chlornatrium . .	0,0208	0,1752	Arsenige Säure 0,214 pC.
Chlormagnesium . .	—	0,1360	Kupferoxyd . . Spur
Schwefels. Kali . .	0,0336	0,0086	Bleioxyd . . Spur
„ Natron . .	0,0512	—	Eisenoxyd . . 24,166
„ Kalk . .	0,0342	0,0248	Eisenoxydul . . 1,045
„ Magnesia . .	0,0120	—	Manganoxyd- oxydul . . 0,050
Kohlens. Kalk . .	0,2258	5,4604	Kohlens. Kalk . 41,677
„ Magnesia . .	0,0480	0,1240	Schwefels. Kalk 1,840
„ Eisenoxydul . .	0,0015	2,0370	Kohlens. Magnesia 1,600
„ Manganoxydul . .	—	Spur	Thonerde mit Phosphorsäure 2,160
Thonerde . .	0,0013	0,0340	Harzstoff . . 0,225
Kieselerde . .	0,0184	0,8000	Humussubstanz 2,100
Organische Substanz . .	—	0,7000	Unlösliche Kiesel- erde . . 10,500
Summe dieser Bestandth.	0,4418	9,5000	Wasser . . 14,484
Halbfreie u. freie Koh- lensäure . .	{ 0,8877 (=467,8 <sup>cc</sup> )	{ 9,8 C.Z.	
Schwefelwasserstoff . .	{ 0,0229 (=12,14 <sup>cc</sup> )	{ —	
Stickgas . . . .	{ —	{ 0,6 C.Z.	

(1) Württembergische naturwissenschaftl. Jahreshefte, 11. Jahrg. 127. — (2) N. Jahrb. Pharm. III, 128; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 861. — (3) N. Jahrb. Pharm. III, 205; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 526.

E. Reichardt (1) untersuchte die Mineralquellen zu *Ronneburg* im Voigtland, *A* das Wasser der Urquelle, *B* das der Eulenhöfer Quelle (die Temperatur beider Quellen ist 10°, das spec. Gew. von dem des reinen Wassers nicht verschieden), und den aus dem Wasser der letzteren Quelle sich absetzenden Ocker (*C*). Im Folgenden ist der Gehalt an Bestandtheilen für 1000 Grm. Wasser, für den Ocker (nach dem Trocknen bei 100°) die procentische Zusammensetzung angegeben :

Brunnen-,  
Quell- und  
Fluswasser.  
Deutsche.

	A	B	C
Chlorkalium . . . . .	0,0096	0,0109	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 37,122
Kali (an Quells. geb.) . . . . .	0,0202	0,0008	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 21,328
Magnesia (desgl.) . . . . .	0,0033	—	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 2,409
Schwefels. Kalk . . . . .	0,0138	0,0048	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 0,072
„ Magnesia . . . . .	0,0222	0,0085	CaO, CO <sub>2</sub> . . . . . 4,345
„ Kali . . . . .	—	0,0005	MgO, CO <sub>2</sub> . . . . . 0,447
2 f.-kohlens. Kalk . . . . .	0,3187	0,1750	PbO . . . . . 0,026
„ „ Magnesia . . . . .	0,0528	0,0708	AgO . . . . . 0,080
„ „ Eisenoxydul . . . . .	0,0183	0,0403	Sb . . . . . Spur
Manganoxydoxydul . . . . .	Spur	Spur	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . „
Unlös. organ. Substanz . . . . .	0,0040	0,0012	SO <sub>3</sub> . . . . . „
Lös. Kieselerde . . . . .	0,0106	0,0110	Organ. Subst. . . . . 2,719
Summe dieser Bestandth. . . . .	0,4685	0,3288	SiO <sub>2</sub> u. Sand . . . . . 18,890
Freie Kohlensäure . . . . .	58,17 <sup>cc</sup>	85,89 <sup>cc</sup>	Wasser . . . . . 13,112
			100,000

Ferstl (2) untersuchte das Wasser (*A*) der neuen, mit Nr. III bezeichneten Quelle zu *Rohitsch* in Steiermark; Göttl (3) das Wasser (*B*) des *Rodisforter* Sauerbrunnens (*Giefshübler*-Wasser; in demselben seien auch Spuren von Jod, Fluor, Borsäure, Baryt, Strontian, Phosphorsäure, Mangan, Nickel, Kobalt, Titan, Gold, Kupfer und Lithion enthalten) und den lufttrockenen Sinter (*C*) dieses Wassers. Für 10000 Theile Wasser sind angegeben :

- (1) Arch. Pharm. [2] LXXXII, 1 u. 20; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 342. — (2) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt, 1855, Nr. 1, 39. — (3) Vierteljahrschr. pr. Pharm. IV, 192; im Ausz. Arch. Pharm. [2] LXXXIV, 179; Pharm. Centr. 1855, 286.

Brunnen-,  
Quell- und  
Flußwasser.  
Deutsche.

	A	B	C
Temperatur . . . .	?	9°,4	Kohlens. Kalk 92,204
Spec. Gew. . . . .	1,001	1,00241	„ Mag- nesia 0,332
Schwefels. Kali . . .	—	0,885	Schwefels. Kalk 0,142
„ Natron . . . . .	0,608	—	Eisenoxyd . 4,465
Chlorkalium . . . . .	—	0,490	Thonerde . 0,300
Chlornatrium . . . .	0,099	—	Kieselerde . 2,041
Kohlens. Kali . . . .	—	0,844	Wasser und
„ Natron . . . . .	7,912	9,240	Verlust . 0,300
„ Kalk . . . . .	9,150	1,900	100,000(?)
„ Magnesia . . . . .	4,200	0,963	Spuren von Kupfer,
„ Eisenoxydul . . . .	0,071	0,007	Arsen, Phosphorsäure,
Thonerde . . . . .	—	0,022	Titan und organischer
Kieselerde . . . . .	0,218	0,518	Substanz.
Organ. Substanz . . .	0,084	0,001	
Summe dieser Bestandth. .	22,292	14,370	
Abdampfückstand, gefunden	22,860	15,182	
Halbfreie Kohlensäure .	9,742	11,529	
Freie Kohlensäure . . .	27,116	28,692	

J. J. Pohl (1) hat ein Brunnenwasser von *Wien* (Josefstadt) untersucht, in welchem er für 1000 Theile Wasser 0,5221 salpeters. Natron, 0,2833 schwefels. Kalk, 0,2940 salpeters. Kalk, 0,2800 kohlens. Kalk, 0,3305 Chlormagnesium, 0,3079 salpeters. Magnesia, 0,0418 Kieselerde, Spuren von phosphors. Eisen, Thonerde und Quellsatzsäure (Summe der festen Bestandtheile 2,0596) und 0,1257 halbfreie und freie Kohlensäure fand.

Osaghi (2) untersuchte das Mineralwasser zu *Galdhof* bei *Seelowitz* in Mähren, und fand darin (Temperatur 13°, spec. Gew. 1,014) für 1000 Th. Wasser 0,241 schwefels. Kali, 4,921 schwefels. Natron, 7,326 schwefels. Magnesia, 0,816 schwefels. Kalk, 0,017 schwefels. Ammoniak, 0,303 Chlornatrium, 0,282 zweifach-kohlens. Kalk, 0,131 zweifach-kohlens. Magnesia, 0,050 Kieselerde, 0,010 Thonerde mit Spuren von Eisenoxyd und Phosphorsäure (Summe dieser Bestandtheile 14,097).

(1) Wien. Acad. Ber. XV, 303. — (2) Wien. Acad. Ber. XVII. 448; im Ausz. Chem. Centr. 1856, 40.

Einer ausführlichen Untersuchung C. G. Lehmann's (1) <sup>Brunnen-, Quell- und Flußwasser.</sup> über den zu Heilbädern Anwendung findenden *Marienbader* Mineralmoor erwähnen wir hier, um auf die Abhandlung selbst zu verweisen und die Angabe zu entnehmen, daß darin (namentlich in dem durch längeres Aussetzen an die Luft stärker verwitterten Moor) organische Säuren in freiem Zustand vorkommen; namentlich wurde Ameisensäure in erheblicher Menge gefunden, ferner Essigsäure, und Spuren von Bernsteinsäure, Stearinsäure und Oelsäure.

A. Hauch (2) untersuchte die Mineralquellen von <sup>Ungarische.</sup> *Schläcs* im nördlichen Ungarn mit folgenden Resultaten (die Mengen der fixen Bestandtheile sind in Grammen für 1 Kilogramm Wasser, die Menge der halbgebundenen und freien Kohlensäure in Cubikcentimetern bei der Quellen-temperatur angegeben) :

	Spiegel Nr. 1	Adam- Quelle	Len- key- Quelle	Dore- thea- Quelle	Joseph- Quelle
Temperatur . . .	82°,8	25°,25	22°,75	22°,0	11,25
Spec. Gewicht . . .	1,00421	1,00398	1,00353	1,0038	1,0014
Chlornatrium . . .	0,06620	0,00617	0,00598	0,00893	Spur
Kohlens. Lithion . .	0,02084	0,00733	0,00774	0,00548	—
„ Kalk . . .	0,99089	0,98388	0,99332	1,58109	0,86546
„ Eisenoxydul . .	0,01985	0,01515	0,08067	0,01740	0,09165
Schwefels. Natron . .	0,28217	0,28870	0,22887	0,59521	0,02796
„ Kalk . . .	0,83816	0,94979	0,73602	0,18416	0,00268
„ Magnesia . . .	1,08369	0,70716	0,76830	1,10994	0,00248
Kieselerde . . .	0,01208	0,01008	0,00987	0,01508	Spur
Organische Substanzen	?	?	?	?	?
Im Ganzen fixe Bestand- theile, direct bestimmt	8,30500	8,04040	2,82040	8,51832	0,42193
Freie und halbgebundene Kohlensäure . . .	685,4 <sup>cc</sup>	759,73 <sup>cc</sup>	980,96 <sup>cc</sup>	658,55 <sup>cc</sup>	1447,35 <sup>cc</sup>

Scherfel (3) fand in dem *Schmekser* Mineralwasser (Temperatur 6°, spec. Gew. 1,00036) für 100000 Th. Was-  
ser 0,2298 schwefels. Kali, 0,3761 schwefels. Natron, 0,1224

(1) J. pr. Chem. LXV, 457. — (2) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichs-  
anstalt 1855, Nr. 2, 814. — (3) Wien. Acad. Ber. XVII, 449; im Auss.  
Chem. Centr. 1856, 41.

Brunnen-  
Quell- und  
Flußwasser.  
Ungarische.

Chlornatrium, 1,5515 zweifach-kohlens. Natron, 0,2101 zweifach-kohlens. Magnesia, 1,6888 zweifach-kohlens. Kalk, 0,1662 zweifach-kohlens. Eisenoxydul mit Thonerde, 3,5089 Kieselerde und 177,5231 freie Kohlensäure (bei der Quelltemperatur auf 1 Vol. Wasser 0,9231 Vol. freie Kohlensäure).

Siebenbürgische.

Folberth (1) untersuchte von den Soolquellen bei *Bassen* im Medwischer Bezirke die Ferdinandsquelle *A* und die Felsenquelle *B*. Er fand für 1000 Th. Wasser (die freie Kohlensäure ist für die Quelltemperatur in Cubikcentimetern für 1 Liter Wasser angegeben) :

	<i>A</i>	<i>B</i>
Temperatur . . . . .	12°,5	15°
Spec. Gewicht . . . . .	1,02980	1,03330
Chlornatrium . . . . .	87,1205	40,2757
Chlormagnesium . . . . .	1,5952	1,8614
Chlorcalcium . . . . .	1,4832	2,0766
Bromnatrium . . . . .	0,0111	0,0134
Jodnatrium . . . . .	0,0395	0,0294
Schwefels. Magnesia . . . . .	0,0556	0,1172
Kohlens. Natron . . . . .	0,6481	0,0595
Zweifach - kohlens. Kalk . . . . .	0,8244	0,8433
„ „ Magnesia . . . . .	0,0894	0,0875
„ „ Eisenoxydul . . . . .	0,0153	0,0107
Basisch-phosphors. Thonerde . . . . .	—	0,0222
Kieselerde . . . . .	Spur	0,0333
Organische Substanz . . . . .	Spur	Spur
Summe . . . . .	41,4813	44,9302
Freie Kohlensäure . . . . .	54,98 <sup>cc</sup>	253,52 <sup>cc</sup>

Das der Ferdinandsquelle entströmende Gas enthält Sumpfgas mit kleinen Mengen Kohlensäure.

Amerikanische.

T. S. Hunt (2) machte Mittheilungen über seine Untersuchungen von Mineralquellen in *Canada* und über seine Ansichten bezüglich der Entstehung derselben. Einige seiner Resultate haben wir schon früher (3) besprochen;

(1) Verhandl. und Mittheil. des siebenbürg. Vereins f. Naturwissenschaften 1855, Nr. 7. — (2) Compt. rend. XL, 1848; XLI, 300. — (3) Jahresber. f. 1849, 621. 792; f. 1850, 629; f. 1851, 669.

über andere, jetzt nur kurz angegebene werden wir berichten, wenn sie ausführlicher vorliegen. — A. A. Hayes<sup>(1)</sup> veröffentlichte seine Untersuchungen über die organischen Substanzen, welche in dem aus dem Cochituate-See nach *Boston* geleiteten Wasser enthalten waren.

Brunnen-,  
Quell- und  
Flußwasser.  
Amerikanische.

(1) Sil. Am. J. [2] XIX, 257.

# Technische Chemie.

---

Metalle  
und Legi-  
rungen.  
Silber.

Plattner (1) hat die Resultate mitgetheilt, welche er bei Versuchen über die Ursachen des bei der oxydirenden Röstung silberhaltiger Erze und Hüttenproducte zuweilen stattfindenden merklichen Silberverlustes erlangt hat. Er findet, daß, abgesehen von dem im Flugstaub entweichenden Silber, auch Verflüchtigung von Silber eintritt, wenn das im Erz enthaltene Silber aus seiner Verbindung mit Schwefel in den metallischen Zustand übergeht oder als bereits gebildetes Oxyd in Verbindung mit Schwefelsäure wieder eine Zersetzung erleidet; daß der Silberverlust zunimmt mit der Länge der Röstzeit, wenn zugleich die Temperatur steigt, ferner wenn Eisenoxydoxydul oder Kupferoxydul auf schwefels. Silberoxyd zerlegend einwirken kann; daß endlich der Silberverlust höher ausfällt, wenn das Silber als schwefels. Silberoxyd mit freien Metalloxyden in Berührung einer längeren starken Rösthitze ausgesetzt wird, als wenn es als arsens. oder antmons. Silberoxyd vorhanden ist. Plattner kommt weiter zu dem Schlusse, daß derjenige Theil des Silbers, welcher bei einer oxydirenden Röstung neben dem

(1) Aus d. Berg- u. hüttenm. Zeit. 1855, Nr. 35 in Dingl. pol. J. CXXXVIII, 119; Chem. Centr. 1856, 108.

im Flugstaube befindlichen Silber flüchtig wird, nicht als metallisches Silber, sondern von einem gewissen Temperaturgrade an, der schon mit einer schwachen Rothglühhitze beginne, sich als Oxyd aus dem Röstgute entferne, welches im freien Zustande seinen Sauerstoff zwar sehr bald in einer niedrigeren Temperatur abgebe und zu metallischem Silber werde, aber bei der sehr feinen Zertheilung des letzteren in den gasförmigen Verbrennungs- und Röstproducten leicht an die Luft fortgeführt werde.

Silber.

Dem californischen Gold ist Iridium beigemischt, welches sich bei dem Schmelzen des Goldes nicht mit diesem legirt, mechanisch eingemengt bleibt und die Anwendung des Goldes zum Münzen und zu sonstigen Verarbeitungen sowie das Affiniren erschwert. H. Dubois (1) empfiehlt, um im Großen das Iridium aus solchem Gold abzuscheiden, dieses mit dem 3fachen Gewicht Silber zu schmelzen, nach 15minütigem ruhigem Stehen der geschmolzenen Masse (wo das spec. schwerere Iridium sich in der spec. leichteren Goldsilberlegirung vollständig in die unterste Schichte senke) diese bis auf einen mindestens 1 Zoll hohen Rückstand aus dem Tiegel auszuschöpfen, den Tiegel wiederholt mit Gold und Silber in dem angegebenen Verhältniß zu beschicken und in derselben Weise zu verfahren. Die ausgeschöpfte Goldsilberlegirung wird in der gewöhnlichen Weise geschieden; der Rückstand, in welchem sich alles Iridium ansammelte, wird wiederholt mit Silber geschmolzen und die geschmolzene Masse jedesmal nach gutem Umrühren und 15minütigem ruhigem Stehen mit Zurücklassung der untersten Schichte ausgeschöpft; so erhält man zuletzt einen Rückstand, welcher aufser Silber alles Iridium und nur noch sehr wenig Gold enthält und bei der Behandlung mit Schwefelsäure das Iridium, mit wenigem fein zertheiltem und schon durch Waschen entfernbarem Gold gemengt, zurückläßt. Wenn Goldsand mit dem gewöhnlichen Fluß-

Gold.

(1) Ann. min. [5] VI, 518.



**Gold.** mittel (Potasche und Kochsalz) geschmolzen wird, mengt sich das Iridium größtentheils der Schlacke bei. — Um das in iridium- und eisenhaltigen Schlacken enthaltene Gold und Silber frei von Iridium zu erhalten, empfiehlt d' Hennin (1), erstere mit schwarzem Flufs und dem gewöhnlichen, aus Borax, Weinstein, Kohle und Bleiglätte zusammengesetzten Flufs unter Zusatz von etwas arsens. Natron zu schmelzen, wo sich nach dem Erkalten das Gold und Silber enthaltende Blei leicht von einer darüber befindlichen grauen, aus Arsen, Eisen und dem Iridium bestehenden metallischen Masse trennen lasse.

**Blei.** Nach W. Cookson's (2) patentirtem Verfahren zum Ausbringen des Bleis aus dem Bleiglanz wird letzterer mit metallischem Eisen unter Zusatz von etwas kohlen. Alkali und Kohlenpulver bis zur Abscheidung des metallischen Bleis erhitzt, und das sich hierbei bildende Schwefeleisen (nach dem Zerfallen desselben an feuchter Luft, Formen der mit Wasser zu dickem Brei angerührten Substanz und Trocknen der geformten Stücke) wie Schwefelkies zur Erzeugung von schwefliger Säure für die Schwefelsäurefabrikation gebrannt; das bei letzterem Prozesse rückständig bleibende Eisenoxyd soll zermahlen und mit Kohlenpulver gemengt an der Stelle des metallischen Eisens zur Bearbeitung neuer Mengen Bleiglanz verwendet werden.

Ein Verfahren zur Reinigung des Hartbleis, wobei namentlich das in dem letzteren enthaltene Antimon gewonnen werden soll, liefsen sich Pontifex und Glaesford (3) in England patentiren.

**Zink.** Lesoinne (4) beschrieb zur Gewinnung des Zinks aus

(1) Compt. rend. XL, 1208; Instit. 1855, 194. — (2) London Journ. of Arts, January 1855, 40; Chem. Gaz. 1855, 60; J. pr. Chem. LXV, 121; Dingl. pol. J. CXXXV, 285. — (3) Aus d. Repertory of Patent-Inventions, March 1855, 215 in Dingl. pol. J. CXXXVI, 147. — (4) Aus Armengaud's Génie industriel, Août 1855, 86 in Dingl. pol. J. CXXXVIII, 275.

seinen Erzen ein Verfahren, das im Wesentlichen in der Behandlung der Zinkerze in einem Schachtofen besteht, in welchen ein Gemenge von Brennmaterial, Erz und Zuschlag von oben aufgegeben und worin die Verbrennung durch die atmosphärische Luft und vorzugsweise durch ein Gebläse unterhalten wird; nach Abschlufs der Ofengicht entweichen die gas- und dampfförmigen Producte durch kalt gehaltene Kanäle, in welchen sich das reducirte Zink verdichtet.

Zink.

E. C. Nicholson und D. S. Price (1) haben die Zusammensetzung der als *Brass* bezeichneten, für schlecht gehaltenen Eisenerze aus den Kohlengebirgen von Süd-Wales untersucht und gefunden, dafs unter jener Benennung mit schlechten, hauptsächlich Schwefelkies enthaltenden Erzen auch gute, wenig Schwefelkies und hauptsächlich kohlen. Eisenoxydul enthaltende zusammengeworfen werden. — Nicholson und Price (2) haben ferner Untersuchungen mitgetheilt über den vermeintlichen Einflufs heifser Gebläseluft auf einen gröfseren Phosphorgehalt des Roheisens (3). Sie fanden in Roheisen, welches aus Thoneisensteinen einerseits mit kaltem, andererseits mit auf 315° erhitztem Winde ausgeschmolzen war, im Wesentlichen denselben Phosphorgehalt (0,6 bis 0,8 pC.); eine Abhängigkeit desselben von der Temperatur des Windes stellte sich keineswegs heraus. Bezüglich des Details der Versuche von Nicholson und Price über die Reduction der Phosphorsäure bei dem Reduciren von Eisen und über die Zusammensetzung von Hohofenschlacken auf die Abhandlung verweisend, führen wir nur noch als Schlufsfolgerungen der genannten Chemiker an: 1) dafs man bei den Schmelzproben der Eisenerze

Eisen.

(1) Chem. Gaz. 1855, 489; J. pr. Chem. LXVII, 880. — (2) Phil. Mag. [4] X, 428; Chem. Centr. 1856, 17; Dingl. pol. J. CXXXIX, 124; J. pr. Chem. LXVII, 497. — (3) Namentlich Wrightson (Jahresber. f. 1849, 623) war zu dem Schlusse gekommen, heifs erblasenes Eisen enthalte mehr Phosphor als kalt erblasenes.

Eisen.

allen Phosphor der phosphors. Salze im Regulus findet; 2) daß bei dem Ausschmelzen der gewöhnlichen Eisenerze, der Thoneisensteine, Kohleneisensteine, Rotheisensteine u. a., das erzeugte Roheisen, wenn es graues ist, allen Phosphor des Erzes enthält, der Hohofen mag mit heißem oder kaltem Wind betrieben werden; 3) daß die Schlacke Phosphorsäure in bestimmbarer Menge enthalten kann, wenn weißes Roheisen erzeugt wird.

Darüber, welche Zusammensetzung für die Hohofenschlacken zweckmäßig zu erzielen ist, und über die Beschickung der Hohöfen nach stöchiometrischen Grundsätzen hat Lindauer (1) Bemerkungen mitgetheilt. — Verfahrensarten zur Aufbereitung der beim Puddeln und Frischen des Roheisens abfallenden Schlacken, behufs ihres Verschmelzens in Hohöfen, liefs sich F. C. Calvert (2) in England patentiren. — In einer auf der Königshütte in Schlesien bei Versuchen zur gleichzeitigen Erzeugung von Zink und Eisen im Hohofen erhaltenen Schlacke, welche die schon früher beobachtete Erscheinung des Zerfallens zu Staub beim Erkalten zeigte, fand R. Meyer (3) 28,8 pC. Kieselerde, 56,3 Kalk, 12,3 Thonerde, 0,7 Eisen, 1,1 Schwefel, 0,5 Magnesia, 0,5 Kohle, 0,9 Wasser. — Ueber krystallinische Hohofenschlacken vgl. den Bericht über Mineralogie.

Legirungen.

Ueber Metalllegirungen vgl. S. 326 ff. Levöl (4) machte weitere Mittheilungen über die Anwendung der durch ihre Homogenität ausgezeichneten Legirung  $\text{Ag}_3\text{Cu}_4$  (5) zu Münzen. Lafond (6) gab eine Zusammenstellung der Zusammensetzungen von Bronzen und von anderen, namentlich zu Maschinentheilen dienenden Metalllegirungen.

(1) Dingl. pol. J. CXXXV, 125. — (2) Chem. Gaz. 1855, 279; aus d. Repertory of Patent-Inventions, June 1855, 539 in Dingl. pol. J. CXXXVI, 456. — (3) Aus d. polytechn. Centralbl. 1855, 66 in Pharm. Centr. 1855, 127. — (4) Aus d. Bull. de la soc. d'encourag. Avril 1855, 227 in Dingl. pol. J. CXXXVI, 452. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1852, 768. — (6) Aus Armengaud's Génie industr. Décembre 1854, 302 in Dingl. pol. J. CXXXV, 269; Pharm. Centr. 1855, 456.

H. Ludwig (1) fand in einem ausgezeichneten Spiegelmetall <sup>Legirungen.</sup> 28,7 pC. Zinn und 69,0 Kupfer, eine kleine Menge Arsen, kein Silber, Blei, Wismuth, Zink, Eisen. Ruolz und Fontenay (2) liefsen sich ein Verfahren zur Darstellung einer silberähnlichen Legirung aus Kupfer, Nickel und Silber in England patentiren. Uricoechea (3) untersuchte zwei goldene Götzenbilder der Urbewohner von Neu-Granada; er fand in dem einen 54,63 pC. Gold, 16,31 Silber, 29,31 Kupfer und in dem anderen 45,91 pC. Gold, 10,55 Silber, 43,70 Kupfer. Für Letternmetall von gröfserer Härte, Zähigkeit und Dauerhaftigkeit als das gewöhnliche empfiehlt J. R. Johnson (4) 1 Th. Antimon auf 3 Th. reines oder mit nur wenig Blei versetztes Zinn zu nehmen. A. Vogel d. j. (5) fand in der Masse s. g. Compositionsfeilen (die bei dem Poliren kleinerer Metallgegenstände zum Auftragen des Polirroths dienen) 64,4 pC. Kupfer, 17,6 Zinn, 8,0 Zink und 8,6 Blei, und empfiehlt zur Darstellung dieser Legirung, 8 Th. Kupfer, 2 Th. Zinn, 1 Th. Zink und 1 Th. Blei unter einer Boraxdecke zusammenzuschmelzen.

Ueber Verfahren, metallische Gegenstände mit anderen <sup>Ueberziehen metallischer Gegenstände mit anderen Metallen.</sup> Metallen auf galvanischem Wege zu überziehen, sind mehrfache Mittheilungen gemacht worden: von Briant (6) über Vergolden; von Hossauer (7) über Verkupfern, Vergolden, Versilbern und Bronziren von Zink, Zinn, Blei, Eisen und Stahl, nach Anleitungen von Balard und Usiglio; von R. Böttger (8) über Jewreinoff's Ver-

(1) Arch. Pharm. [2] LXXXII, 271. — (2) Chem. Gaz. 1855, 238; J. pr. Chem. LXVI, 378; Dingl. pol. J. CXXXVII, 440. — (3) Sill. Am. J. [2] XIX, 246; Pharm. Centr. 1855, 399. — (4) Chem. Gaz. 1855, 180; J. pr. Chem. LXV, 250; Dingl. pol. J. CXXXVI, 464. — (5) Dingl. pol. J. CXXXVI, 458; N. Jahrb. Pharm. IV, 138; Pharm. Centr. 1855, 863. — (6) Aus d. Bull. de la soc. d'encourag. 1854, Août, 506 in Dingl. pol. J. CXXXVI, 58; Pharm. Centr. 1855, 498; Chem. Gaz. 1855, 153. — (7) Aus d. Verhandl. d. Vereins zur Beförd. d. Gewerbf. in Preussen, 1855, 2. Lief. in Dingl. pol. J. CXXXVII, 118; Pharm. Centr. 1855, 651. — (8) Aus d. Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankfurt a. M. 1853-1854 in Dingl. pol. J. CXXXVI, 464.

fahren, Kupfer und Messing zu platiniren; von Roseleur und Lanaux (1) über Platiniren der Metalle; von Roseleur und Boucher (2) über Verzinnen der Metalle; von G. Gore (3) über die Hervorbringung metallischer Niederschläge und Ueberzüge im Allgemeinen.

Arkuren;  
Basson;  
Salze.  
Borsäure.

Péchiney-Rangot (4) hat eine Beschreibung veröffentlicht, wie die Borsäure in Toskana gewonnen wird, und einige Vorschläge gemacht, die Production dieser Säure zu vergrößern.

Schwefelsäure.

Für die Gewinnung der Schwefelsäure aus schwefels. Kalk oder anderen schwefels. Salzen schlägt Margueritte (5) vor, die durch Zersetzung von phosphors. Bleioxyd mittelst Salzsäure erhaltene und vom Chlorblei getrennte Phosphorsäure mit schwefels. Kalk (oder schwefels. Baryt u. a.) zu glühen, wo die Schwefelsäure ausgetrieben wird, den entstehenden phosphors. Kalk durch Kochen mit Wasser und dem vorher erhaltenen Chlorblei wieder zu phosphors. Bleioxyd umzuwandeln, dieses wieder mittelst Salzsäure zu zersetzen u. s. w.

Hinsichtlich der Erzeugung schwefliger Säure (zur Darstellung von Schwefelsäure in Bleikammern) aus Einfach-Schwefeleisen, das als Nebenproduct bei anderen technischen Operationen erhalten wird, vgl. S. 848 und 856.

Schwefelsäure.  
Natron.

Die Brüder Tissier (6) haben ein gutes Dienstes-leistendes Verfahren beschrieben, die sauren Dämpfe der mit

(1) Polytechn. Centralbl. 1855, 57; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 318. Bemerkungen von R. Böttger in dessen polytechn. Notizblatt 1855, Nr. 4; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 318. — (2) Polytechn. Centralbl. 1854, 1819; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 317; J. pr. Chem. LXV, 250; Chem. Gaz. 1855, 76; vgl. Jahresber. f. 1854, 780. — (3) Pharm. J. Trans. XIV, 464. 507; XV, 21. 59. 105. 154. 211. 274. — (4) J. pharm. [3] XXVIII, 358; XXIX, 16. — (5) An dem S. 853 angef. Ort. — (6) Compt. rend. XLI, 1045; Cosmos VII, 665; Dingl. pol. J. CXXXIX, 78.

großen Kaminen versehenen chemischen Fabriken zurückzuhalten; es beruht darauf, zwischen dem Hauptzug und dem großen Kamin der Fabrik eine Art Kalkofen einzuschalten, der durch eine besondere Feuerung zu der die Absorption der sauren Gase am meisten begünstigenden Temperatur erhitzt wird.

Schwefels.  
Natron.

Ramon de Luna (1) verwendet die an mehreren Orten Spaniens natürlich vorkommende schwefels. Magnesia an der Stelle freier Schwefelsäure zur Zerlegung des Kochsalzes. Bei dem Erhitzen eines Gemenges von 2 Th. krystallisirter schwefels. Magnesia und 1 Th. Kochsalz zum Rothglühen entwickelt sich Salzsäure; der Rückstand besteht im Wesentlichen aus Magnesia und schwefels. Natron, welches letztere durch heißes Wasser ausgezogen und von etwas unzersetzt gebliebener schwefels. Magnesia durch Zusatz von etwas Kalkmilch leicht befreit wird. Ebenso kann Chlor bereitet werden durch Erhitzen eines Gemenges von Kochsalz, Braunstein und schwefels. Magnesia. Wird verwitterte oder theilweise getrocknete schwefels. Magnesia mit der Hälfte ihres Gewichts an salpeters. Kali oder Natron stark erhitzt, so geht neben vielen salpetrigen Dämpfen Salpetersäure über.

Margueritte (2) hat folgendes Verfahren zur Darstellung von schwefels. Natron aus Kochsalz und schwefels. Kalk oder schwefels. Magnesia angegeben. Aequivalente Mengen schwefels. Bleioxyd (durch Rösten von Bleiglanz erhalten) und Kochsalz werden anhaltend einer starken Rothglühhitze ausgesetzt, wo das Gemenge schmilzt und Zersetzung eintritt; es hinterbleibt schwefels. Natron (wel-

(1) Ann. ch. phys. [3] XLV, 341; Compt. rend. XLI, 95; Instit. 1855, 257; Ann. Ch. Pharm. XCVI, 104; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 238; Pharm. Centr. 1855, 574; J. pr. Chem. LXVI, 256. Nähere Angaben über das Detail der Operationen (1856) in Ann. ch. phys. [3] XLVII, 176. — (2) Aus d. polytechn. Centralbl. 1855, 1459 in Pharm. Centr. 1855, 910; Chem. Gaz. 1856, 51.

Schwefels.  
Natron.

ches später von etwas unzersetzt gebliebenem schwefels. Bleioxyd durch Auslaugen getrennt wird) und Chlorblei verflüchtigt sich, dessen Dämpfe in einem geeigneten Condensationsraum verdichtet werden. Das so erhaltene Chlorblei wird zerrieben mit einer angemessen verdünnten Lösung von schwefels. Magnesia oder gypshaltigem Wasser zusammengebracht und darin suspendirt erhalten, wo es wieder zu schwefels. Bleioxyd wird, das (zusammen mit dem bei dem Auslaugen des schwefels. Natrons ungelöst gebliebenen) zur Zersetzung neuer Mengen Kochsalz dient u. s. f. Dieselbe Menge Blei soll öfters dazu dienen können, die Schwefelsäure aus schwefels. Magnesia oder schwefels. Kalk auf das Natron aus Kochsalz in dieser Weise zu übertragen.

Natron.  
Soda.

Zur directen Erzeugung von caustischem Natron oder Soda aus Kochsalz giebt Margueritte das Verfahren an, Kochsalz mit pyrophosphors. Blei- oder Zinkoxyd bis zur Verflüchtigung des entstehenden Chlorbleis oder Chlorzinks zu erhitzen, aus dem Rückstand das pyrophosphors. Natron auszuziehen (wo etwas unzersetztes pyrophosphors. Blei- oder Zinkoxyd zurückbleibt), die Lösung desselben mit Kalk zu behandeln, von dem sich bildenden unlöslichen pyrophosphors. Kalk die Natronlösung zu trennen, und aus dieser Aetznatron oder kohlens. Natron darzustellen. Den pyrophosphors. Kalk soll man mit dem (durch Verdichten der Dämpfe erhaltenen) Chlorblei oder Chlorzink behandeln und so neben Chlorcalcium wieder pyrophosphors. Blei- oder Zinkoxyd erhalten, das zur Zersetzung weiterer Mengen Kochsalz dient. Andere Vorschläge von Magueritte gehen darauf hinaus, phosphors. Kalk durch Schwefelsäure zu zerlegen, mittelst der so erhaltenen Phosphorsäure Kochsalz in der Hitze zu zerlegen, aus der Lösung des dabei sich bildenden pyrophosphors. Natrons das Natron mittelst Kalk frei zu machen, und aus dem hierbei entstehenden pyrophosphors. Kalk durch Schwefelsäure die Phosphorsäure für wiederholte Operationen in derselben Art abzuscheiden; oder

phosphors. Bleioxyd durch Salzsäure zu zersetzen, mittelst der vom Chlorblei getrennten Phosphorsäure Kochsalz zu zersetzen, aus dem pyrophosphors. Natron mittelst Kalk wiederum Natron und pyrophosphors. Kalk zu machen, letzteren durch Kochen mit Wasser und dem Chlorblei wieder in phosphors. Bleioxyd umzuwandeln, dieses wieder durch Salzsäure zu zersetzen u. s. w.

W. Blythe und E. Kopp (1) glühen zum Zweck der Sodafabrikation das schwefels. Natron statt mit Kohle und kohlens. Kalk, mit Kohle und Eisenoxyd (an der Stelle des Eisenoxyds kann bei der ersten Operation auch Eisenspath oder Magneteisenstein oder Eisenfeile, im letzteren Falle mit vermindertem Zusatz von Kohle, angewendet werden). Sie wenden auf  $2\frac{1}{2}$  Centner schwefels. Natron  $1\frac{1}{2}$  bis  $1\frac{3}{4}$  Centner Eisenoxyd und 114 bis 120 Pfund Kohle an (auf 9 Th. reines trockenes schwefels. Natron sind nicht weniger als 5 Th., besser etwas mehr, Eisenoxyd zu nehmen, so daß aller Schwefel des schwefels. Salzes zu Einfach-Schwefeleisen werden kann; das Eisenoxyd soll frei von Kalk sein; die Kohle soll nur in solcher Menge angewendet werden, daß in dem zunächst zu erhaltenden Product noch eine kleine Menge unzersetzten schwefels. Natrons enthalten ist). Das Gemenge dieser gepulverten Substanzen wird wie bei der gewöhnlichen Sodabereitung in einem Ofen geschmolzen und bearbeitet, und die Masse, wenn sie homogen geworden ist, in eiserne Kasten herausgezogen. Die Klumpen des abgekühlten Products zerfallen der Luft ausgesetzt unter Absorption von Kohlensäure, Sauerstoff und Wasser (rascher noch bei Zuleiten von Kohlensäure und Wasserdampf) zu einem schwärzlichen Pulver; damit dieses nicht in Berührung mit dem noch unzerfallenen Theil der Klumpen bleibe und durch Sauerstoffabsorption eine allzugroße Erhitzung eintrete, läßt man die Klum-

(1) Aus d. polytechn. Centralbl. 1855, 1128 in Pharm. Centr. 1855, 686; Sill. Am. J. [2] XXI, 120.



Soda.

pen auf einem Rost zerfallen und entfernt das durch die Zwischenräume desselben abfallende Pulver von Zeit zu Zeit. Das durch Zerfallen der Klumpen erhaltene graue oder schwärzlich-graue Pulver wird mit Wasser methodisch ausgelaut. Die Lauge wird wie gewöhnlich auf krystallisirte oder calcinirte Soda verarbeitet. Der unlösliche Rückstand besteht hauptsächlich aus Schwefeleisen, das nach dem Auswaschen und Trocknen bei Rothglühhitze geröstet wird, wo schweflige Säure entsteht, die zur Erzeugung von Schwefelsäure benutzt wird, und Eisenoxyd zurückbleibt, welches wiederum zur Zersetzung von Glaubersalz in Anwendung kommt.

Delanoue (1) schlägt vor, den Rückstand vom Auslaugen der in der gewöhnlichen Weise dargestellten rohen Soda in der Art zu verwerthen, daß man ihn unter Zusatz von Schwefel mit Wasser koche und so lösliches Mehrfach-Schwefelcalcium darstelle, welches zur Bereitung von Schwefelmilch, zum Schwefeln von Pflanzen, zu Metallfällungen u. a. dienen könne.

Baryt und  
Barytsalze.

Kuczynski (2) liefs sich ein Verfahren zur Bereitung des Schwefelbaryums und der Barytsalze in England patentiren, nach welchem eine vollständigere Umwandlung des schwefels. Baryts durch die Kohle und Schmelzen der Masse durch einen Zusatz von Kochsalz (200 Th. Kochsalz zu 100 gemahlenem Schwerspath und 15 Th. Kohlenpulver) erzielt werden soll (3). Die im Flammofen geschmolzene Masse wird nach dem Auslaufen und Abkühlen in heißem Wasser gelöst, die schwefelbaryumhaltige Lösung mit etwas überschüssigem Zinkoxyd oder Kupferoxyd gekocht, und aus der vom Schwefelmetall getrennten (noch

(1) Compt. rend. XL, 702; Instit. 1855, 106; Dingl. pol. J. CXXXVII, 207. — (2) Aus dem Repertory of Patent-Inventions, February 1855, 151 in Dingl. pol. J. CXXXV, 455. — (3) Dieser Zusatz war schon früher vorgeschlagen worden; vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., II, 146.

alles Kochsalz enthaltenden) Flüssigkeit der Baryt auskrySTALLISIREN gelassen oder mittelst Kohlensäure ausgefällt.

J. Roth (1) beschrieb einen Apparat, das in den von der Leuchtgasfabrikation herrührenden ammoniakalischen Flüssigkeiten enthaltene Ammoniak mit Salzsäure zu festem Salmiak zu vereinigen; er läßt die bei dem Erwärmen der concentrirten Ammoniakflüssigkeit und von Salzsäure sich entwickelnden Gase nach dem Trocknen in einem Condensationsraum zusammentreten.

Salmiak.

J. Wilson d. j. (2) hat unter R. D. Thomson's Leitung Untersuchungen angestellt über die Alaunfabrikation, namentlich wie sie zu Hurllet in Schottland betrieben wird. Der hier zur Alaunbereitung verwendete Alaunschiefer (3), ein mit kohligten Theilen durchdrungener und Schwefelkies enthaltender Thonschiefer, ergab in einer Probe (von 2,54 spec. Gew.) die Zusammensetzung :

Alaun.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	KO	FeS	HO	C	H	N	Summe
48,28	26,96	3,72	2,38	Spur	0,24	11,13	2,02	3,98	1,07	0,62	100,4

Der Alaunschiefer ist im frischen Zustand sehr hart, wird aber der Luft ausgesetzt bald zersetzt (4). Er wird

(1) J. pharm. [3] XXVII, 102. — (2) Phil. Mag. [4] IX, 413. — (3) In der Richtung von oben nach unten zeigen sich in einem Schacht bei Hurllet folgende Schichten : 4'' Eisenstein, 1'9'' schlechterer Alaunschiefer (s. g. *Duff bed*), 4'6'' Kalkstein, 1'6'' eigentlicher Alaunschiefer, 5'3'' Kohle. — (4) Früher liefs man den gebrochenen Alaunschiefer in der Grube, deren Temperatur zwischen 15 und 21° schwankt, mehrere Jahre liegen, wo allmählig eine weiße asbestartige Substanz (Haarsalz, Federalaun) auswitterte, [in solcher Substanz fand Wilson durchschnittlich 8,30 pC. Thonerde, 18,44 Eisenoxydul, 34,40 Schwefelsäure, 38,41 Wasser, ungefähr entsprechend dem Aequivalentverhältniß  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3  $\text{SO}_3$  + 4 ( $\text{FeO}$ ,  $\text{SO}_3$ ) + 34  $\text{HO}$ ]; das zersetzte Erz wurde dann ausgelaut (der unlösliche Rückstand gab bei längerer Einwirkung der Luft neue Mengen löslicher Salze), die Lauge eingedampft, der Vitriol auskrySTALLISIREN gelassen, und aus der Mutterlauge durch Zusatz eines Kali- oder Ammoniaksalzes Alaun gewonnen. Dieses Fabrikationsverfahren ist jetzt verlassen. — Ebenso ist das während einiger Jahre (1836 und die folgenden Jahre) in Anwendung gekommene Verfahren verlassen, den an

Alaun.

mit Reifsig und Kohle in große Haufen geschichtet, der Haufen in Brand gesetzt und der Brand durch Decken so langsam geleitet, daß die Röstung 12 bis 18 Monate dauert. Das geröstete Erz, wie es zum Auslaugen verwendet wird, ergab durchschnittlich :

75,57 pC. Unlösliches :					24,76 pC. Lösliches :				
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	HO
36,79	14,84	21,53	2,91	Spur	8,87	2,08	1,68	1,19	10,94

Das geröstete Erz wird 3- bis 4 mal mit Mutterlauge von der Alaunkrystallisation (aus dieser Mutterlauge stammt das Chlor und das Kali in der zweitfolgenden Tabelle) und dann mit reinem Wasser, im Ganzen 4- bis 8 mal, ausgezogen. In ausgezogenem Erz, welches weiterer Behandlung mit Wasser nicht mehr würdig ist und zum Decken der Rösthaufen angewendet wird, fand Wilson :

90,52 pC. Unlösliches :				10,20 pC. Lösliches :			
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> u. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	HO
40,39	17,25	30,66	2,22	1,92	0,92	1,00	6,36

Wilson fand für die Zusammensetzung der bei den vier ersten Auszügen eines gerösteten Erzes (1) erhaltenen Flüssigkeiten, die in je 1 Gallone (dem von 70000 Grains Wasser erfüllten Raum) enthaltenen Bestandtheile in Grains ausgedrückt :

Schwefelkies ärmsten Alaunschiefer in einem Reverberationsofen zu glühen, gepulvert mit heißer verdünnter Schwefelsäure zu behandeln, die Lösung abzdampfen und ihr Alkali in gewöhnlicher Weise zuzusetzen. Das schwefels. Ammoniak stellte man damals in der Art dar, daß man die bei der Bereitung von Leuchtgas erhaltene wässrige Flüssigkeit in die Mutterlauge vom Alaun destillirte, wo sich Eisenoxyd und Schwefel-eisen ausschied und eine Lösung von schwefels. Ammoniak erhalten wurde. — Aus dem Gestein in den Gruben efflorescirte auch manchmal ziemlich reine schwefels. Magnesia in langen spröden Nadeln; in solchen fand Wilson 33,17 pC. Schwefelsäure, 15,42 Magnesia, 1,28 Eisenoxydul, 0,23 Thonerde, 49,91 Wasser, der Formel  $MgO, SO_3 + 7 HO$  nahe entsprechend. — (1) Das Erz, welches für diese Auslaugungen in Anwendung kam, mußte ein anderes sein, als das vorher untersuchte; es enthielt Magnesia und keinen Kalk.

Sp. Gew.	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Cl	MgO	KO	Summe	Alaun.
1)	1,188	933,05	346,75	194,59	73,18	27,44	14,13	75,67	1664,81
2)	1,129	595,05	118,68	149,99	126,92	42,85	14,83	60,98	1109,30
3)	1,100	456,90	112,42	59,42	85,11	38,54	16,06	28,90	797,85
4)	1,090	415,85	53,81	91,50	138,45	86,60	21,48	27,05	783,74

Die ausgezogene Flüssigkeit wird in gemauerten Räumen, so daß Flamme und heiße Luft über die Oberfläche der Flüssigkeit hinstreichen, abgedampft (dabei scheidet sich eine bräunliche Substanz aus; in einer solchen fand Wilson über 50 pC. Schwefelsäure, 25 Eisenoxyd, 3 bis 4 Thonerde); wenn sie 1,325 bis 1,350 spec. Gew. erlangt hat, wird sie in große aus Steinen aufgeführte Krystallisationsbehälter abgelassen, hier mit der geeigneten Menge Chlorkalium oder schwefels. Ammoniak (gelöst oder in festem Zustand) gemischt und krystallisiren gelassen. Nach etwa einer Woche haben sich braune Krystalle *A* abgeschieden; die davon getrennte Flüssigkeit giebt reinere Krystalle *B* und eben solche werden auch erhalten durch Umkrystallisiren der Krystalle *A* aus der Mutterlauge von den Krystallen *B*; die Krystalle *B* werden nochmals umkrystallisirt und geben verkäuflichen Alaun *C*. Wilson fand in verschiedenen Krystallisationen :

	SO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	KO	NH <sub>3</sub>	HO	Cl
<i>A</i>	34,83	6,44	4,52	2,33	2,81	49,31	0,36
<i>B</i>	36,08	9,60	0,88	0,73	3,88	48,88	Spur
<i>C</i>	35,57	11,40	Spur	0,83	3,42	48,78	—

3 Th. Alaunschiefer geben 1 Th. verkäuflichen Alaun. — Wir übergehen, was Wilson über die Alaunfabrikation in Schweden mittheilt, und führen nur noch an, daß er in einer Probe von s. g. concentrirtem Alaun (schwefels. Thonerde) von Patinson und Co. in Newcastle (dargestellt durch Behandeln von Thon mit Schwefelsäure, Ausfällen des Eisens aus der Lösung mittelst Ferrocyantriums, Eindampfen der vom ausgeschiedenen Berlinerblau getrennten Flüssigkeit) fand : 18,78 pC. Thonerde, 38,27 Schwefelsäure und (aus dem Verlust) 42,95 Wasser, oder auf 1 Aeq. Thonerde 2,6 Aeq. Schwefelsäure und 13,2 Aeq. Wasser.

Schwefels.  
Thonerde.

Chroma.Salze.

Blutlaugen-  
sals, Berli-  
nerblau u. a.

Bleiweiß.

Bleisucker.

Schief-  
pulver.

Es wurde veröffentlicht ein übersichtlicher Bericht über mehrere in neuerer Zeit in Vorschlag und Anwendung gekommene Verfahren zur Darstellung von chroma. Salzen (1), ein anderer über die Verfahren zur Darstellung von gelbem und rothem Blutlaugensalz, Berlinerblau, Cyankalium u. a. (2). Ferner ist das Verfahren zur Blutlaugensalzfabrikation beschrieben worden, welches sich Bramwell (3) in England patentiren liefs und wobei statt kohlen. Alkalien schwefels. Alkalien oder Schwefelalkalimetalle nebst Eisen (so dafs sich der Schwefel als unlösliches Schwefeleisen ausscheide) angewendet werden sollen. Reindel (4) empfahl, bei der Blutlaugensalzfabrikation statt des theureren kohlen. Kalis die wohlfeilere Soda anzuwenden und Ferrocyanatrium zu fabriciren. W. Stein (5) machte Mittheilungen über holländisches und französisches Bleiweiß, namentlich die verschiedenen Deckkraft beider, ohne indess in dieser Beziehung zu zuverlässigen Resultaten zu kommen; ferner über Bleisuckerfabrikation (6).

A. Vogel d. j. (7) hat einige Versuche über die gasförmigen Producte der Schiefspulver-Detonation angestellt. Bei der Verpuffung von Schiefspulver (diese wurde sehr allmählig in einem erhitzten zsförmigen Rohre vorgenommen) bildet sich, auch wenn die Bestandtheile desselben ammoniakfrei sind und das Pulver selbst bei 140 bis 150° im luftleeren Raume getrocknet wurde, etwas Ammoniak, wohl auf Kosten des in der Kohle enthaltenen Wasserstoffes; Vogel läfst es unentschieden, ob es als Schwefelammonium und kohlen. Ammoniak, oder auch in freiem Zustand

(1) Pharm. J. Trans. XV, 82. 66. — (2) Pharm. J. Trans. XV, 219. 278. 421. 511. — (3) Aus d. Repertory of Patent-Inventions, January 1855, 74 in Dingl. pol. J. CXXXV, 458. — (4) Dingl. pol. J. CXXXV, 452. — (5) Aus d. polytechn. Centralbl. 1855, 518 in Dingl. pol. J. CXXXVII, 128. — (6) Aus d. polytechn. Centralbl. 1855, 66 in Dingl. pol. J. CXXXVIII, 376. — (7) Aus d. gelehrten Anzeigen d. k. bayerischen Acad. d. Wissensch. 1855, Nr. 9 u. 10 in Dingl. pol. J. CXXXVI, 156.

in dem bei der Schießpulverdetonation sich entwickelnden Gase enthalten sei. Ammoniakbildung war auch bei dem Verpuffen eines Gemenges von vorher weißgeglühtem Kienrufs und geschmolzenem Salpeter wahrnehmbar. Kohlenoxydgas befand sich weder in dem Gasgemenge, welches sich bei Verpuffung eines auf 100 Th. Salpeter 15,86 Schwefel und 17,76 Kohle (auf 1 Aeq. KO, NO<sub>3</sub>, 1 Aeq. S und 3 Aeq. C) enthaltenden Schießpulvers bildete, noch in dem Gasgemenge von der Detonation eines gekörnten Gemenges von 1 Aeq. KO, NO<sub>3</sub>, und 4 Aeq. Kohle; die im ersteren Falle frei werdende Menge Stickgas betrug nur unerheblich weniger, als die nach der Gleichung  $\text{KO, NO}_3 + \text{S} + 3 \text{C} = \text{KS} + 3 \text{CO}_2 + \text{N}$  sich theoretisch berechnende.

Schießpulver.

Zimmer (1) fand, daß bei dem von Fresenius (2) empfohlenen Zusatz von Soda zum (gypshaltigen) Wasser, um das Ansetzen von Kesselstein in Dampfkesseln zu verhüten, die Kesselwände stark angegriffen werden, wohl durch den Cyangehalt der käuflichen Soda.

Verhütung von Kesselstein.

Ueber die Entglasung des Glases vgl. S. 367 ff., über die Färbung des Glases durch die alkalischen Schwefelmetalle S. 370 f., über Glas, das bei Einwirkung der Masse hessischer Tiegel auf Marmor entstanden war, S. 370.

Glasbereitung; Töpferei; Mörtel. Glas.

Aus Bemerkungen H. Ludwig's (3) über antike und moderne Gläser entnehmen wir die Analyse eines französischen Kronglases von Maës (spec. Gew. 2,684), in welchem er fand:

SiO <sub>2</sub>	ZnO	PbO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Alkalien und BO <sub>3</sub>
56,61	13,50	4,11	0,40	0,70	24,68 pC. *)

\*) aus dem Verlust bestimmt. — Außerdem Spuren von Arsen.

(1) Aus d. Hannov. polyt. Wochenzeitung 1854 in Arch. Pharm. [2] LXXXII, 117; Pharm. Centr. 1855, 448. — (2) Jahresber. f. 1853, 734. — (3) Arch. Pharm. [2] LXXXIII, 14; Pharm. Centr. 1855, 525.

**Töpferei.** H. Ludwig (1) untersuchte auch gebrauchte Thonzellen für galvanische Apparate und den Thon vom Forste bei Jena, aus welchem jene Zellen wahrscheinlich gefertigt waren.

**Porcellan ; Steingut.** Vielguth (2) fand in Nymphenburger Porcellan (einem Stück einer Abdampfschale, nach Beseitigung der Glasur) die unter *A*, in der Masse der Brennkapseln derselben Fabrik (einem Stück eines daraus bereiteten chemischen Oefchens) die unter *B* angegebenen Procentmengen an Bestandtheilen :

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
<i>A</i>	72,80	18,40	2,50	3,30	0,30	1,84	0,65	—	99,79
<i>B</i>	63,95	27,71	4,15	0,74	2,17	—	—	1,25	99,97

Gentile machte Mittheilungen über das Verhalten einiger Körper bei höherer Temperatur, insbesondere mehrerer Farbkörper unter der Glasur für Steingut (3); ferner über die Herstellung einiger besonderen Farben (der s. g. *flowing colours*) und des Goldlusters auf Steingut und englischem Porcellan (4).

**Hydraulischer Mörtel.** Vicat (5) giebt als Resultat neuerer Untersuchungen kurz an, daß hydraulischer Mörtel, welcher dem Meerwasser unter allen Umständen widerstehe, bereitet werden könne durch mäßiges Glühen von fein gepulvertem feuerfestem Thon und Verbinden dieser künstlichen Puzzolane mit 10 bis 15 pC. caustischer Magnesia an der Stelle des Kalkes.

**Hydraulischer Kalk.** Knaufs (6) untersuchte einige englische hydraulische Kalke (*b*), die Kalksteine (*a*), aus welchen sie gebrannt

(1) Arch. Pharm. [2] LXXXII, 268; Pharm. Centr. 1855, 525. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 553; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 153; Pharm. Centr. 1855, 815. — (3) Dingl. pol. J. CXXXV, 205; Pharm. Centr. 1855, 327; Chem. Gaz. 1855, 252. — (4) Dingl. pol. J. CXXXVII, 273. — (5) Ann. ch. phys. [3] XLV, 112. — (6) Aus dem Württembergischen Gewerbeblatt 1855, Nr. 4 in Dingl. pol. J. CXXXV, 361; Pharm. Centr. 1855, 244; Chem. Gaz. 1855, 334.

waren, und Würfel (c), die aus den hydraulischen Kalken angefertigt waren; das Material war von Bayley, White and Son 1851 in London ausgestellt gewesen. Ia ist gelbbrauner, reichlich mit Kalkspath besetzter, mäßig harter Kalkstein aus der Grafschaft Kent, giebt den s. g. Sheppy-Cement Ib. IIa ist ähnlich aussehender Kalkstein aus der Grafschaft Essex, giebt den s. g. Harwich-Cement IIb. IIIa ist bläulich-grauer härterer Kalkstein aus der Grafschaft Yorkshire, giebt den s. g. Whiteby-Cement IIIb; IVb ist Portland-Cement (der dazu gehörige Kalkstein fehlte). Ferner untersuchte er Va zwei Proben Kalkstein von Horb in Württemberg und den daraus gebrannten hydraulischen Kalk Vb. A sind in Salzsäure unlösliche, B darin lösliche Bestandtheile; als Quarz ist der durch Schwefelsäure nicht aufschließbare Theil des in Salzsäure Unlöslichen bezeichnet; Kieselerde ist theils schon in löslichem Zustande vorhanden, theils aus dem in Salzsäure Unlöslichen durch Aufschließen mit Schwefelsäure löslich geworden.

Hydraulischer Kalk.

		I			II		
		a	b	c	a	b	c
A	Quarz	6,0	6,2	8,4	12,3	8,3	8,1
	SiO <sub>2</sub>	10,5	0,3	3,8	9,0	0,5	1,2
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2	1,3	2,5	1,9 *)	1,7	0,6 *)
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5			2,4		
		20,2	7,8	14,7	25,6	10,5	4,9
B	SiO <sub>2</sub>	0,7	19,4	8,4	0,6	17,4	17,6
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,6 *)	9,2 *)	6,6 *)	6,3	12,4	9,5
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,3	7,8	5,9	1,1	4,6	6,6
	CaO	29,3	48,2	42,8	32,4	46,1	36,6
	MgO	3,3	2,7	1,9	2,7	3,7	1,7
	KO	0,8	0,8	1,0	0,9	0,9	1,1
	NaO	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1	0,2
	CO <sub>2</sub>	26,8	3,4	11,8	28,4	3,6	13,5
	HO	2,8	1,0	6,9	1,8	0,7	8,8
		79,8	92,2	85,3	74,4	89,5	95,1
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	

\*) mit einer Spur Manganoxyd.



		III			IV		V		
		a	b	c	a	b	a	b	
A	Quarz	9,2	11,0	7,8	8,1	9,8	4,6	8,2	4,9
	SiO <sub>2</sub>	8,1	2,8	1,2	0,5	0,5	6,6	4,1	1,3
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,1	4,4	0,4	0,8	0,8	2,2	2,1	1,2
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,8					2,5	1,8	1,3
		23,2	18,2	9,4	9,4	10,6	15,9	11,2	8,7
B	SiO <sub>2</sub>	0,5	9,1	9,2	18,9	8,0	1,4	0,8	11,9
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,3 *)	7,1 *)	6,1 *)	4,5	2,6	1,7	8,1	3,6
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6	9,8	9,5	6,5	8,3	3,1	0,8	5,6
	CaO	38,5	49,6	40,0	57,0	51,6	35,3	40,2	47,4
	MgO	1,1	1,6	1,6	2,5	1,8	5,9	4,4	9,4
	KO	0,7	0,8	1,0	1,0	0,8	0,8	1,1	1,5
	NaO	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1	0,4	0,3	0,3
	CO <sub>2</sub>	81,4	2,7	14,4	2,6	18,0	34,2	36,4	11,0
	HO	0,4	0,9	8,6	0,4	8,2	1,3	1,7	0,6
		76,8	81,8	90,6	90,6	89,4	84,1	88,8	91,3
		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

\*) mit einer Spur Manganoxyd.

Hydraulischer Kalk.

Es ist für die Schlussfolgerungen, welche aus der Vergleichung der zusammengehörigen Analysen hervorgehen, zu berücksichtigen, daß Kalksteine desselben Steinbruchs und somit auch Cemente desselben Ursprungs und Namens verschiedene Zusammensetzung zeigen können. — Knaufs hebt zunächst für die englischen Cemente hervor, daß bei dem Brennen der Kalksteine die Kohlensäure des kohlens. Kalks und der kohlens. Magnesia fast vollständig ausgetrieben wurde (die Cemente waren wenigstens 2 Jahre vor Anstellung der Analysen bereits gebrannt worden, und hatten wohl in der Zwischenzeit die in ihnen gefundene Kohlensäure wie das Wasser wieder aufgenommen) und der in ihnen enthaltene Thon fast vollständig aufgeschlossen wurde. Der Verlust der Kalksteine bei dem Brennen beträgt gegen 30 pC., während die hydraulischen Kalke bei dem Erhärten 12 bis 15 pC. Kohlensäure und ungefähr 8 pC. Wasser aufgenommen haben. Kalkstein, welcher bei richtigem Brennen einen guten hydraulischen Kalk liefern soll, kann 20 bis 30 pC. in Salzsäure unlösliche Bestandtheile ent-

halten; der kohlen. Kalk und die kohlen. Magnesia dürfen zusammen 60 bis höchstens 70 pC. ausmachen (die kohlen. Magnesia betrug bei den untersuchten englischen Kalksteinen höchstens 7 pC.). Von den in Salzsäure unlöslichen Bestandtheilen waren  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  aufschliefsbare Kieselerde und Quarz; die aufschliefsbare Kieselerde macht, wo sie am geringsten vertreten ist,  $\frac{1}{3}$  der in Salzsäure unlöslichen Bestandtheile aus. Knaufs erörtert, dafs von dem Gehalt an aufschliefsbarer Kieselerde ohne Zweifel die zum Brennen des Kalksteins nöthige Temperatur abhängt, d. h. dafs er um so leichter zu brennen sein wird, je mehr er aufschliefsbare, an Eisenoxyd und Thonerde zu Thon gebundene Kieselerde enthält; er glaubt, dafs die Gefahr des zu starken Erhitzens beim Brennen der Kalksteine viel geringer sei, als bisher angenommen wurde, da die englischen hydraulischen Kalke bis fast zum vollständigen Austreiben der Kohlensäure erhitzt waren. — Der Horber Kalkstein enthält gegenüber den englischen zu wenig Thon, der daraus bereitete hydraulische Kalk wegen unvollständigen Brennens zu viel Kohlensäure.

Bei der Anwendung des von Pettenkofer (1) zur Vergleichung der Güte hydraulischer Kalke vorgeschlagenen Mittels ergab sich, dafs dasselbe Glasgefäfs (30,8 Grm. Wasser fassend), mit den verschiedenen untersuchten hydraulischen Kalken nach dem Pulvern derselben unter Aufklopfen gefüllt, von ihnen fafste :

I b	II b	III b	IV b	V b
89,2	43,5	40,5	52,5	37,9 Grm.

Kuhlmann hat eine Reihe von Mittheilungen gemacht über hydraulischen Kalk, künstliche Steinbildung und verschiedene neue Anwendungen der löslichen Alkalisilicate.

(1) Jahresber. f. 1849, 647 f.

Jahresbericht f. 1855.

## Verkieselung.

In einer ersten Abhandlung (1) erinnert er an seine früheren Bemerkungen (2) über den Gehalt der hydraulischen Kalke an Alkalien, welche nach seiner Ansicht die Verbindung der Kieselsäure mit dem Kalk vermitteln, über die Umwandlung von fettem Kalk in hydraulischen Kalk durch inniges Mischen desselben mit 10 bis 12 pC. kiesels. Alkali oder durch Behandeln desselben mit einer Auflösung des letzteren Salzes (Wasserglas-Lösung), und über die Umwandlung weicher Kalksteine in harte Massen durch abwechselndes Einwirkenlassen einer Lösung von kiesels. Alkali und der Luft auf die ersteren. Bezüglich dessen, wie die Luft bei dieser Verkieselung mitwirkt, hatte er als Resultat seiner Untersuchungen angegeben, daß ein Theil der Kieselsäure des Silicats durch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft ausgeschieden werde, daß aber diejenigen Theile des Silicats, welche sich in Berührung mit einer hinreichenden Menge kohlenst. Kalks befinden, zu kiesels. Kalk werden (3). Er knüpft an diese Erinnerungen die Mittheilung neuerer Forschungen über die Umwandlung weicher und poröser Kalksteine in compacte Silicate, welchen Vorgang er allgemein als Verkieselung (*silicatisation*) bezeichnet. Die Anwendung dieser Umwandlung, um Constructionen aus Kalkstein eine grössere Dauerhaftigkeit zu geben, schien dadurch beeinträchtigt, daß Mauern aus Kreide dabei zu weifs bleiben, Mauern aus eisenhaltigen Kalksteinen zu dunkle Färbung annehmen. Die Verkieselung der ersteren bewirkt Kuhlmann jetzt mittelst der

(1) Compt. rend. XL, 1835; Instit. 1855, 231; Cosmos VII, 4; J. pr. Chem. LXVII, 193; Dingl. pol. J. CXXXVII, 288; Pharm. Centr. 1855, 578; Chem. Gaz. 1855, 298. — (2) Compt. rend. vom 5. Mai 1841; Dingl. pol. J. LXXXI, 183. — (3) Hinsichtlich dieser Ansicht Kuhlmann's, den entgegenstehenden Resultaten der Forschungen von Fuchs und des Theils des Letzteren bezüglich der Entdeckung des Kali's im hydraulischen Kalk und der Erkenntnis des Vorgangs bei dem Erhärten desselben vgl. Dingl. pol. J. CXXXVII, 290 und die daselbst angeführten Abhandlungen. Vgl. auch S. 871.

Lösung eines Doppelsilicats von Kali und Mangan, eines <sup>Verkieselung.</sup> dunkelvioletten Glases, das eine braune Lösung giebt und auf dem damit behandelten Kalkstein etwas Manganoxyd ausscheidet (auch kobalthaltiges Silicat läßt sich darstellen, aus welchem die Kieselsäure durch Kohlensäure mit himmelblauer Färbung abgeschieden wird). Um allzu dunkle Färbung zu vermeiden, verwendet er eine mit etwas künstlichem schwefels. Baryt versetzte Lösung des kiesels. Alkali's; der schwefels. Baryt bleibt bei dem Eindringen der Lösung in die Steinmasse an der Oberfläche, geht hier auch chemische Verbindungen ein, und bewirkt hellere Färbung — Kuhlmann bespricht hier auch Verfahren, Steine geradezu zu färben, indem er sie in Lösungen von Metallsalzen legt und, wenn sie damit imprägnirt sind, mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammoniumlösung behandelt (so habe er unter Anwendung von Blei- oder Kupfersalzen nach Belieben graue, schwarze oder braune Färbungen bewirkt); ferner, daß bei dem Erhitzen poröser Kalksteine in Lösungen von schwefels. Salzen, deren Basis unlöslich ist, bis zum Kochen eine Zerlegung der Salze unter Entwicklung von Kohlensäure und eine Fixirung des Metalloxyds in den Steinen bis zu beträchtlicher Tiefe statt findet (so erhielt er mit schwefels. Eisenoxydul rostfarbige, mit schwefels. Kupferoxyd grüne, mit schwefels. Manganoxydul braune Färbung u. s. w.). Für die Anwendung solcher gefärbter Steine zu mosaikartigen Constructionen empfiehlt er, sie dem Verkieselungsproceß zu unterwerfen.

In einer zweiten Abhandlung (1) erinnert Kuhlmann zuerst wiederum an Resultate seiner früheren Untersuchungen: daß Kalk schwache Säuren oder Oxyde, welche die Rolle von solchen spielen, aus ihren Verbindungen mit Alkalien abscheiden kann; daß bei Behandlung eines schwerlöslichen Salzes mit der Auflösung eines Salzes, dessen Säure mit der

(1) Compt. rend. XLI, 162; Instit. 1855, 278; Dingl. pol. J. CXXXVII, 358; J. pr. Chem. LXVII, 197.

**Verkieselung.** Base des schwerlöslichen Salzes ein noch schwerer lösliches bilden kann, vollständige oder theilweise Zersetzung, im letzteren Falle wohl Bildung eines Doppelsalzes, eintritt. Er knüpft hieran neue Mittheilungen über Verkieselung und namentlich über gleichzeitige Application von Farben (*peinture siliceuse*); was Kuhlmann hier angiebt, schließt sich sehr innig an an Fuchs' umfassende Untersuchungen über die Anwendung des Wasserglases zugleich mit Farbestoffen, ohne in der Hauptsache den von Fuchs erlangten Resultaten Erhebliches zuzufügen. Kuhlmann fand, daß bei dem Anreiben von Bleiweiß oder Zinkweiß mit einer Lösung von kiesels. Kali das Bleioxyd oder Zinkoxyd alsbald zu kiesels. Salz wird und ein so rasches Festwerden des flüssigen Breies bedingt, daß sich die Farbe nicht mehr mit dem Pinsel auftragen läßt; für weiße Anstriche auf Stein, die mit Verkieselung verbunden sein sollen, muß deshalb dem mit Wasserglaslösung anzureibenden Bleiweiß oder besser Zinkweiß eine beträchtliche Menge Schwefels. Baryt, welcher das Erhärten verlangsamt aber für sich allein angewendet zu wenig decken würde, zugesetzt werden. Für bunte Anstriche sind nur gewisse Farben zur Mischung mit dem Wasserglas geeignet (die besten Resultate geben Zinnober, blaues und grünes Ultramarin, Schwefelcadmium, Manganoxyd, Ocher, Chromoxyd), andere geben allzu rasch oder allzu langsam erhärtende Mischungen. Die Anstriche werden zweckmäßig auf den Stein aufgetragen, nachdem dieser schon vorher durch Behandlung mit Wasserglaslösung verkieselt worden; der Stein absorbiert dann weniger von der Farbe und die Anstriche erscheinen lebhafter. — Das Anstreichen von Holz mit Farben, die mit Wasserglaslösung angerieben sind, hat Schwierigkeiten, sofern das Holz dadurch leicht rissig wird und der Anstrich daran nicht haftet; am besten eignen sich für solche Anstriche weiße harte Holzarten. — Anstriche mit Wasserglasfarben haften gut auf Metallen, Porcellan und Glas, wenn man die Einwirkung von Wasser während einiger

Zeit vermeidet (1); auf Glas erscheint der Anstrich durch- Verkieselung. scheinend. Ein Anstrich mit schwefels. Baryt, der mit Wasserglaslösung angerieben ist, auf Glas giebt demselben ein schönes milchweißes Ansehen; wird ein so angestrichenes Glas erhitzt, so bildet sich an seiner Oberfläche ein schönes weißes Email, welches das mit Zinnoxid bereitete ersetzen kann. — Auch zum Drucken auf Papier und Zeuge, zu Schreibtinte lassen sich Lösungen von kiesels. Alkali mit den geeigneten Farbezusätzen anwenden. Ultramarin lasse sich mittelst kiesels. Kali's dauerhafter, als dieß bisher möglich war, auf Zeuge befestigen. Fein zertheilte Kohle (wie sie zur Bereitung von Tusche dient) gebe mit einer Lösung von kiesels. Kali angerieben eine durch chemische Mittel fast unzerstörbare Tinte (2); eine ähnliche erhalte

(1) Kuhlmann giebt hier auch an, daß Smirgel, Eisenoxyd und namentlich Braunstein möglichst fein zertheilt und mit einer concentrirten Lösung von kiesels. Kali angerieben Kitt geben, welche sehr hart werden und der Einwirkung der Wärme sehr gut widerstehen, aber nur nach langer Zeit vollständig unlöslich in Wasser werden. — Sorel (Compt. rend. XLI, 784; Instit. 1855, 394; J. pr. Chem. LXVII, 500) empfiehlt als ein neues Cement die bei Einwirkung einer Chlorzinklösung von 50 bis 60° Baumé auf Zinkoxyd entstehende Masse; dieselbe (welche indeß weniger als Kitt, wie zum Formen von Gegenständen dienen zu sollen scheint) lasse sich wie Gypsbrei in Formen gießen, erhärte rasch (langsamer wenn etwas Borax oder Salmiak zugesetzt sei), sei dann hart wie Marmor, werde von Wasser nicht und von Säuren nur langsam angegriffen und widerstehe ohne Veränderung einer Temperaturerhöhung auf 300°; sie lasse sich auch färben und eigne sich dann zu mosaikartigen Verzierungen. Einen dauerhaften und gesunden Anstrich auf Wänden erhalte man, wenn man sie erst mit reinem oder gefärbtem Zinkoxyd (als Leimfarbe) und nach dem Trocknen mit Chlorzinklösung anstreiche. — (2) Baudrimont (Compt. rend. XLI, 367; J. pr. Chem. LXVII, 204) bemerkt hinsichtlich solcher Tinte, welche er schon 1848 als unzerstörbar vorgeschlagen habe, Folgendes. Schreibt man mit einer Lösung von kiesels. Kali auf Papier, so erscheinen die Schriftzüge durchsichtig, wie geölt, und umgeben von einem durchscheinenden Rand. Legt man das Papier nun selbst längere Zeit in destillirtes Wasser und läßt es dann trocknen, so sind die Schriftzüge noch durchsichtig sichtbar, aber der Rand ist verschwunden; das Wasser hat hier nur Kali aufgenommen,

**Verkieselung.** man durch Einwirkung von heifser Aetzkallilauge auf Leder und Zusatz von Kieselgallerte zu der entstehenden schwarzen Masse, um das Kali zu sättigen.

Eine dritte Abhandlung Kuhlmann's (1) verbreitet sich zunächst über das Fixiren des Kali's bei der Application von Farben unter Zusatz von Wasserglaslösung. Werden solche Farben auf Kalkstein aufgetragen, so erhärten sie bald und werden sie in Wasser unlöslich, unter Bildung von kiesels. Kalk (2). Trägt man solche Farben auf andere Substanzen auf, so muß man die färbende Substanz die Zersetzung des kiesels. Alkali's bewirken lassen, oder diese Zersetzung, z. B. bei dem Anstreichen von Holz, in der Art einleiten, daß man vorher einen Anstrich mit Kalk, als Leimfarbe angewendet, giebt. Aber bei feuchtem Wetter schwitzt immer kohlena. Alkali aus, um dessen Fixirung es sich nun handelt. Kuhlmann wendet zu diesem Zwecke Kieselfluorwasserstoffsäure an; durch vorsichtiges Waschen mit einer sehr verdünnten Lösung derselben sollen die mit Wasserglaslösung aufgetragenen Farben vollständig unlöslich und fixirt werden. Er empfiehlt auch, diese Säure auf die Kalksteine einwirken zu lassen, die mittelst einer Lösung von kiesels. Kali verkieselte wurden. Solche Verkieselung tritt auch ein, wenn man geradezu wässerige Kieselfluorwasserstoffsäure auf Kalksteine einwirken läßt; um die etwas corrodirende Wirkung einer solchen Flüssigkeit, wenn es sich z. B. um die Verkieselung von Sculpturen handelt, zu schwächen,

kiesels. Kali ist in feste Verbindung mit der Papierfaser getreten. Die durch Anreiben von wässerigem kiesels. Kali mit geglühtem Kienraß bereitete Tinte schlägt durch das Papier durch, und wird durch Einwirkung der Kohlensäure der Luft zersetzt; wenn sie dadurch zu einem Gemenge von Kieselgallerte und Kohle, in wässerigem kohlena. Kali suspendirt, geworden ist, haften die mit ihr auf Papier gemachten Schriftzüge so wenig an, daß sie sich mit Caoutchouc abreiben lassen. — (1) *Compt. rend.* XLI, 289; *Dingl. pol. J.* CXXXVII, 436; *J. pr. Chem.* LXVII, 201; *Chem. Gaz.* 1855, 398. — (2) *Vgl. S. 866 die Anmerkung (8).*

setzt Kuhlmann ihr unmittelbar vor ihrer Anwendung <sup>Verkieselung.</sup> Kreide zu, bis ein Niederschlag sich zu bilden beginnt.

In einer vierten Abhandlung (1) suchte Kuhlmann die vorhergehenden Mittheilungen durch folgende Erörterungen zu vervollständigen. Ein künstlicher hydraulischer Kalk bildet sich bei Einwirkung einer Lösung von kiesel. Kali oder kiesel. Natron auf in Wasser vertheilten fetten Kalk; unter Ausscheidung des Alkalis verbindet sich die Kieselsäure mit Kalk und diese Verbindung verkittet die Kalktheile zu einer nicht mehr im Wasser suspendirt bleibenden Masse, welche an der Luft Kohlensäure anzieht und zu kieselkohlens. Salz (*siliciocarbonate*) wird. Aehnliche Vorgänge erfolgen bei Einwirkung der Verbindung von Thonerde mit Kali oder Natron auf Kalk. Benetzt man Mörtel (auch alten) mit einer Lösung von kiesel. Alkali, so bildet der darin enthaltene kohlens. Kalk gleichfalls, unter Ausscheidung von Alkali, die kieselkohlens. Verbindung, und dieselbe Verbindung entsteht auch bei Einwirkung einer Lösung von kiesel. Alkali auf Kalkstein. Bei Einwirkung von kiesel. Alkali auf Gyps bilden sich kiesel. Kalk und schwefels. Alkali; die Haltbarkeit der Masse wird bei dieser Einwirkung im Allgemeinen gefährdet. Was Kuhlmann über die Haltbarmachung von Freskomalereien mittelst einer Lösung von kiesel. Alkali, das Anstreichen und Drucken mit Farben, die mit einer solchen Lösung angerieben sind, und das Tränken poröser Steine und anderer Substanzen mit solcher Lösung und die dann erfolgenden Vorgänge angiebt, ist im Wesentlichen theils schon länger bekannt, theils schon in seinen vorhergehenden Mittheilungen erörtert.

(1) Compt. rend. XLI, 980; Instit. 1855, 427; Dingl. pol. J. CXXXIX, 868.

---



Agricultur-  
chemie.  
Bodenanaly-  
sen.

Ueber Bodenanalysen vgl. S. 711 und 713.

H. Ludwig (1) hat in einer Abhandlung über das Vorkommen der Magnesia in den Mergeln, Letten und Lehmen Untersuchungen mehrerer Bodenarten mitgetheilt, mit besonderer Rücksicht auf die verschiedenen Zustände, in welchen die entfernteren Bestandtheile in den untersuchten Massen enthalten sind.

In dem lufttrockenen schiefergrauen Letten von der Höhe des Kirchberges bei Greussen im Fürstenthum Schwarzburg-Sondershausen, welcher zu den mit Gyps wechselnden bunten Mergeln der Keuperformation gehört, sind nach Ludwig's Untersuchungen enthalten :

2,645 pC.	gelber eisenoxydhaltiger thonig dolomitischer Kalksand	} 2,706 pC. schwer sandige Theile
0,061 "	weißer Quarzsand	
90,353 "	feinerdiger Dolomit	} 97,294 pC. feine abschlämmbare Theile.
14,061 "	Lettenthon o. Glimmerthon, durch Salzsäure aufschleifbar	
24,506 "	gemeiner, magnesia- und eisenoxydhaltiger Thon, unlöslich in Salzsäure und wässerigem kohlen. Natron, aufschleifbar durch conc. Schwefelsäure	
28,223 "	kieselerdereicher Thon, unlöslich in Salzsäure, Schwefelsäure und wässerigem kohlen. Natron, aufschleifbar durch Abdampfen mit Aetzkalllauge	
2,706 "	feinzertheilter Quarzsand oder andere weisse, in Säuren und Alkalien auf nassem Wege unlösliche Silicate	
7,425 "	Wasser	
100,000		

Für den durch Schlämmen vom feinerdigen Letten befreiten Sand A, den durch Salzsäure aufschleifbaren Lettenthon oder Glimmerthon B, den gemeinen, nicht durch Salzsäure, wohl aber durch Schwefelsäure aufschleifbaren Thon C fand Ludwig die procentische Zusammensetzung :

A		B		C
80,854	kohlens. Kalk	Kieselerde	43,476	46,046
8,160	Magnesia	Thonerde	19,291	28,377
1,873	lösliche Kieselerde	Eisenoxydul	20,023	—
1,617	Eisenoxyd u. Thonerde	Eisenoxyd	—	18,365
8,743	wasserfreier, in Salzsäure und Kalllauge unlös. Thon	Magnesia	17,210	7,310
2,271	feinkörniger Quarz		100,000	100,000
98,518				

In dem lufttrockenen Letten sind 8,459 pC. Magnesia enthalten, davon 4,247 an Kohlensäure und 4,212 an Kieselsäure gebunden.

(1) Arch. Pharm. [2] LXXXI, 169. 285; im Auss. Pharm. Centr. 1855, 230. 274.

In 100 Th. des lufttrockenen schiefrigen dolomitischen Mergels von Schilfe bei Greussen (er liegt auf Gyps, einige Fuß unter der Dammerde, ist ziemlich dicht und gleichförmig, schiefergrau) sind enthalten :

0,291 pC.	wasserfreier schwefels. Kalk	
2,345 "	kohlens. Kalk	} 18,554 pC. Dolomit
7,209 "	Magnesia	
13,994 "	lösliche Kieselerde	} 26,799 pC. durch Salzsäure aufschließbarer Lettenthon
6,320 "	Thonerde	
2,880 "	Eisenoxydul	
2,605 "	Magnesia	
46,456 "	in Salzsäure u. wässerigem kohlens. Natron unlöslicher, schiefergrauer, beim Glühen gelblich werdender Thon	
9,900 "	Wasser	
100,000		

Im Ganzen enthält dieser Mergel 7,038 pC. Magnesia.

Bläulich-grüner, zwischen Fasergyps und Gypsspath liegender, bittersalzführender dolomitischer Gypsmergel von den Wänden der Teufelslöcher bei Jena ergab im lufttrockenen Zustand :

0,364 pC.	wasserfreien schwefels. Kalk	
1,293 "	kohlens. Kalk	} 33,764 pC. Lettenthon, durch Salzsäure aufschleissbar
2,504 "	schwefels. Magnesia	
14,328 "	lösliche Kieselerde	
5,440 "	Thonerde	
4,806 "	Eisenoxydul	} 19,163 pC. gemeinen Thon, in Salzsäure unlöslich, durch Schwefelsäure aufschleissbar
9,190 "	Magnesia	
11,519 "	lösliche Kieselerde	
4,772 "	Thonerde	
2,142 "	Eisenoxyd	
0,730 "	Magnesia	
22,373 "	kieselerdereichen Thon, in Säuren und wässerigem kohlens. Natron unlöslich, aufschleissbar durch wässeriges Kali	
9,074 "	Quarzsand u. Glimmersand, unlöslich in Säuren und wässerigen Alkalien	
3,603 "	innig gebundenes Wasser	
6,200 "	lose gebundenes Wasser	
96,338		

Im Ganzen enthält dieser Mergel 10,76 pC. Magnesia.

Dolomitischer blauer Letten A von Jena (unterhalb des Princepsgartens) und unmittelbar über dem vorigen liegender rother Ziegelthon B ergaben lufttrocken :

A	B	
26,78	22,24 pC.	kohlens. Kalk
10,75	2,32 "	Magnesia
9,61	5,31 "	in Salzsäure lös. Eisenoxyd, Eisenoxydul u. Thonerde
33,53	37,30 "	in Salzsäure unlös. Thon u. lös. Kieselerde
14,83	27,33 "	Quarzsand
5,50	5,50 "	Wasser
100,00	100,00	

Bodenanaly-  
sen.

Während die blaugrauen Letten und Mergel der Triasformation sich reich an Magnesia zeigen, beträgt der Magnesiagehalt des Lehms von Jena und von Greussen nur ein Minimum.

W. Martius (1) fand in dem drei Fufs tief genommenen, gelblich-braunen Mergel von der Motzinger Au an der Donau in Bayern, welcher dort zur Verbesserung des benachbarten sandigen Lehmbodens angewendet wird :

HO *)	HO **)	KO	NaO	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	Rückst. †)	Summe
4,05	3,03	0,12	0,12	5,49	15,80	4,08	0,41	2,96	16,98	47,74	100,28

\*) Bei 100° entweichend. — \*\*) Beim Glühen entweichend. — †) In Salzsäure unlöslicher Rückstand, aus Thon, Sand und Eisenoxyd bestehend. Der wässrige Auszug enthielt Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Kohlensäure, Spuren von Chlor und Schwefelsäure; der salz. Auszug Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Mangan, Thonerde, Kali, Natron, Kohlensäure.

Struckmann (2) untersuchte den weißlich-grauen Mergel von Grofsaschen bei Melle im Osnabrück'schen, welcher dort vielfach zur Mergelung der Felder benutzt wird, und den etwas dunkleren, der oberen Kreidegruppe angehörigen Mergel von Iburg, welcher dort in weiter Ausdehnung die Unterlage des fruchtbaren Ackerbodens bildet. — Den Mergel von Grofsaschen bei Melle kochte er zuerst mit Wasser, dann mit mäßig concentrirter Essigsäure bis zur Beendigung der Gasentwicklung, dann mit concentrirter Salzsäure, und untersuchte die Bestandtheile jedes Auszugs besonders; der fast rein weisse Rückstand bestand zum geringeren Theile aus feinen Quarzkörnern, im Uebrigen aus Thontheilchen. Nach der Untersuchung haben 100 Th. dieses Mergels (lufttrocken) folgende Zusammensetzung :

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 366; Pharm. Centr. 1855, 242; J. pr. Chem. LXV, 116. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 170; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 473; J. pr. Chem. LXV, 508.

Löslich durch	Wasser	Essigsäure	Salzsäure	Zus. im Ganzen	Bodenanalysen.
CaO, CO <sub>2</sub> . . . .	—	9,191	16,200	25,891	
MgO, CO <sub>2</sub> . . . .	—	6,560	7,730	14,290	
FeO, CO <sub>2</sub> . . . .	—	0,1186	3,770	3,890	
MnO, CO <sub>2</sub> . . . .	—	0,1600	0,840	1,000	
CaO, SO <sub>3</sub> + 2HO .	0,059	0,0980	—	0,155	
KCl . . . . .	0,026	—	—	0,026	
NaCl . . . . .	0,0086	—	—	0,0086	
NH <sub>4</sub> Cl . . . . .	Spur	—	—	Spur	
MgCl . . . . .	Spur	—	—	Spur	
KO . . . . .	—	0,1090	0,360	0,469	
NaO . . . . .	—	0,0160	0,070	0,086	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	—	Spur	1,330	1,330	
SiO <sub>2</sub> , HO . . . . .	—	—	0,170	0,170	
Organ. Subst. mit Kieselsäure	0,0500	—	—	0,050	
Wasser . . . . .	—	—	—	3,000	
Thon und Sand . . .	—	—	—	50,1344	
Zusammen . . . . .	0,1436	16,2506	30,470	100,000	

Von dem Iburger Mergel wurde nur das in Wasser Lösliche quantitativ, mit den in der folgenden Tabelle angeführten Ergebnissen, untersucht; das in der Essigsäure und in der Salzsäure Lösliche wie der Rückstand zeigte nach qualitativen Versuchen große Uebereinstimmung mit den bei dem Meller Mergel erhaltenen Resultaten.

Ferner wurden untersucht die Lösungen, welche aus den beiden Mergelarten sich bildeten; als Wasser, in das täglich einige Stunden lang Kohlensäure eingeleitet wurde, während 7 Tagen damit in Berührung blieb. Die Vergleichung der Mengen, welche reines Wasser (a) und kohlensäurehaltiges Wasser (b) aus 100 Th. Mergel auszog, ergibt:

	Meller Mergel		Iburger Mergel	
	a	b	a	b
Organ. Subst. u. SiO <sub>2</sub> .	0,0500	0,0692	0,0216	0,0220
CaO, CO <sub>2</sub> . . . . .	—	0,7976	—	0,8608
MgO, CO <sub>2</sub> . . . . .	—	0,0544	—	0,1596
MnO, CO <sub>2</sub> u. FeO, CO <sub>2</sub> .	—	Spur	—	Spur
CaO, SO <sub>3</sub> + 2HO . . .	0,0590	0,0590	0,0300	0,0300
KCl . . . . .	0,0260	0,0260	0,0190	0,0190
KO, CO <sub>2</sub> . . . . .	—	0,0056	—	0,0288
NaCl . . . . .	0,0086	0,0086	0,0090	0,0090
NaO, CO <sub>2</sub> . . . . .	—	0,0052	—	0,0036
CaCl . . . . .	—	—	0,0051	0,0051
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> Cl u. MgCl .	Spur	Spur	Spur	Spur
Zusammen . . . . .	0,1436	1,0256	0,0847	1,1379

Bodenanaly-  
sen.

Struckmann schließt hieraus, daß bei der Einwirkung des kohlensäurehaltigen Wassers, abgesehen von der Lösung wesentlicher Mengen kohlens. Kalks und kohlens. Magnesia, eine Zersetzung von alkalischen Silicaten stattfindet (1).

In dem Mergel von Misburg im Lüneburg'schen (er gehört der Kreideformation an, und zwar den oberen Schichten des Pläners), fanden Kemper und Kraut (2) 94,01 pC. kohlens. Kalk, 1,15 kohlens. Magnesia, 1,12 lösliche Kieselerde, 0,86 Eisenoxyd und Thonerde, 2,32 Sand, 0,69 Thon, 0,62 Feuchtigkeit (Glühverlust) (Summe 100,77).

Pflanzen-  
ernährung  
und Dünger-  
wirkung.

Ueber den Einfluß des Bodens auf Pflanzenernährung vgl. S. 709 ff.

Liebig (3) hat seine Ansichten über die Pflanzenernährung und den Ersatz, welcher dem Culturboden an Körpern, die zur Ernährung der Pflanzen dienen, im Dünger gereicht wird, übersichtlich zusammengestellt, und daran eine Würdigung und Widerlegung der Schlusfolgerungen geknüpft, welche Lawes aus seinen früher (4) erwähnten Versuchsreihen gezogen hatte. Wir gehen eben so wenig, wie früher auf die Einzelheiten dieser Schlusfolgerungen, jetzt auf die der Widerlegung und daran sich anschließende weitere Bemerkungen von Lawes und Gilbert (5) ein. — Liebig (6) hat ferner E. Wolff's (7) und (8) J. Lawes' (9) Einwürfe gegen die von ihm vertretenen Ansichten zurück-

(1) Ueber die Zersetzung von Silicaten durch Kohlensäure vgl. auch S. 862 ff. — (2) Aus dem Journ. f. Landwirthsch. f. d. Königr. Hannover, 1855, 437 ff. in Pharm. Centr. 1855, 691. — (3) Die Grundsätze der Agriculturchemie mit Rücksicht auf die in England angestellten Untersuchungen; Braunschweig 1855. Das Resumé der Ansichten auch Dingl. pol. J. CXXXVII, 378. — (4) Jahresber. f. 1851, 701. — (5) Chem. Gaz. 1855, 415. — (6) Herr Dr. E. Wolff in Hohenheim und die Agriculturchemie; Braunschweig 1855. — (7) Zeitschr. f. deutsche Landwirth, 4. Heft. — (8) Ueber Theorie und Praxis in der Landwirthschaft; Braunschweig 1856. — (9) Journ. of the R. Agric. Soc. of England, Vol. XVI, Part 2, 410.

gewiesen und dargethan, dafs die ihm beigelegte »Mineraltheorie« nur von Lawes irrthümlich so aufgefaßt wurde, und dafs der seitherige Streit darauf beruhte, dafs Lawes die Nahrungsmittel, welche den Pflanzen ihre verbrennlichen Elemente liefern, »organische Dünger« und nur die die Aschenbestandtheile der Gewächse liefernden als »unorganische oder Mineraldünger« definirt hatte (1), während Liebig alle Nahrungsmittel der Gewächse als der unorganischen Natur angehörig betrachtet.

Pflanzen-  
ernährung  
und Dünger-  
wirkung.

Ueber die Assimilation des Stickstoffes durch die Pflanzen vergl. S. 704 ff.

Liebig (2) fand die von Way (3) beobachtete Thatsache, dafs Ackerboden einer Auflösung von Ammoniak in Wasser das erstere entziehen kann, auch für an Thon armen Kalkboden bestätigt. Way hatte angenommen, das Ammoniak, das Kali und andere alkalische Bestandtheile des Düngers werden durch den Boden ihrer Lösung unter Bildung von Doppelsalzen aus kiesels. Thonerde und kiesels. Alkali entzogen, und Wasser wirke dann auf diese Doppelsalze allmählig ein und führe den Pflanzen die zur Ernährung derselben dienenden Bestandtheile (namentlich das Ammoniak) zu; Liebig zeigte, wieviel Widersprechendes und Unbewiesenes in den von Way aufgestellten Ansichten ist, und dafs nur die Thatsache feststeht, dafs Thonerdesilicate, wie auch andere lockere und poröse Substanzen, Ammoniak absorbiren können.

Corenwinder (4) glaubt, dafs man die Kohlensäure, welche sich aus Boden, der mit verwesenden organischen Substanzen beladen ist, entwickelt, quantitativ nicht gehörig gewürdigt habe, und er theilt einige numerische Angaben mit, welche in dieser Beziehung aufklären sollen. Thon-

(1) Journ. of the R. Agric. Soc. of England, Vol. VIII, Part 1, 1.  
— (2) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 877. — (3) Jahresber. f. 1858, 748. —  
(4) Compt. rend. XLI, 149; Instit. 1855, 269; Dingl. pol. J. CXL, 306.

Pflanzen-  
ernährung  
und Dünger-  
wirkung.

boden, welcher mit Stallmist und 3300 Kilogramm Oelkuchen auf die Hectare gedüngt worden, entwickle innerhalb 24 Stunden für je 1 Quadratmeter Oberfläche 15,7 Liter Kohlensäure; die zum Versuche verwendete Schichte sei 8 Centimeter dick, der Feuchtigkeitsgehalt derselben 12 bis 13 pC., die Temperatur 20 bis 30° gewesen. Er erinnert weiter daran, daß das Auflockern des Bodens die Kohlensäurebildung vermehre; ferner, daß diese bei dem Vorschreiten der Zersetzung des Düngers zunehme. Kuhmist liefere in den ersten 24 Stunden 12 Liter, nach 4 Tagen 20 Liter Kohlensäure für je 1 Quadratmeter Oberfläche; Pferdemit liefere in den ersten 24 Stunden 5 Liter, nach 4 Tagen bis zu 88 Liter Kohlensäure für je 1 Quadratmeter Oberfläche; in beiden Fällen sei die Dicke der Mistschichte 8 Centimeter, die Temperatur 20 bis 30° gewesen. Guano entwickle nur eine geringe Menge Kohlensäure; ausgepresster Leinsamen, nach vorgängigem 3- bis 4 tägigen Aussetzen an die Luft im feuchten Zustand, 11 bis 12 Liter Kohlensäure innerhalb 20 Stunden, gleichfalls bei 20 bis 30°.

Völcker (1) machte Mittheilungen über den praktischen und commerciellen Werth einiger Kunstdünger und über Düngerverfälschung; er discutirt die Wirksamkeit ihrer einzelnen Bestandtheile, sucht auf den Gehalt an diesen die Bestimmung des Geldwerthes der künstlichen Dünger zu basiren, und giebt die Resultate seiner Analysen von verschiedenen Arten Guano, s. g. Guanoessenz, käuflichem Chilisalpéter, Steinkohlenrufs, käuflichem schwefels. Ammoniak, ammoniakhaltigem Wasser der Gasfabriken, Wollabfällen, verschiedenen als Weizendünger empfohlenen Compositionen, verschiedenen Sorten s. g. sauren phosphors. Kalks, s. g. Fischguano (2), Fischsalzdünger, Knochenkohle,

(1) Aus d. Journ. f. Landwirthschaft f. d. Königr. Hannover, 1855, 392 u. 445 in Pharm. Centr. 1855, 712 u. 867; Dingl. pol. J. CXXXIX, 66 u. 136. — (2) Wie Jahresber. f. 1853, 748 angegeben dargestellt.

Pflanzen-  
ernährung  
und Dünger-  
wirkung.

Heller's s. g. Fertilisationspulver und dem s. g. öconomischen Patentdünger (1). Th. Anderson (2) theilte Analysen mit von gebrannten Knochen, von mexicanischem, columbischem und indischem Guano, von verschiedenen Sorten s. g. sauren phosphors. Kalks und von einem unter dem Namen von schwefels. Kali empfohlenen (doch nur sehr wenig davon enthaltenden) Düngemittel. Den columbischen Guano untersuchte auch C. Morfit (3). Knollen, die in einer Guanoart von nicht näher angegebenen Ursprung herrührten, untersuchten Kemper und Kraut (4). Den s. g. sardinischen Guano (Excremente von Fledermäusen) untersuchten Sobrero (5) und Selmi u. Misaghi (6). Ueber die Fabrikation und Zusammensetzung des im Jahresber. f. 1854, S. 787 erwähnten aus Fischen zu bereitlebenden Düngemittels hat Payen (7) nähere Angaben gemacht. Eine Probe von s. g. saurem phosphors. Kalk untersuchte auch Kraut (8), s. g. Wiener Blutdünger und s. g. sächsischen Guano Scheven (9). Es würde die diesem Jahresberichte gesteckten Grenzen weit überschreiten, die analytischen Resultate sammt den nöthigen Erläuterungen hier vollständiger mitzutheilen. Wir nehmen hier nur, im Anschluß an frühere in diese Berichte aufgenommenen Angaben über Guano, folgende Ergebnisse auf:

(1) Enthält hauptsächlich Eisenvitriol und Glaubersalz. In einem ebenso benannten Product fanden Herth (Wilda's landwirthschaftl. Centralbl. 1855, 121) und Mulder (aus de Boeren-Goudmijn 1856, Nr. 2 in Chem. Centr. 1856, 269) hauptsächlich Eisenvitriol und Gyps. — (2) Aus Journ. of Agricult. and Transact. of the Highl. Agric. Soc. of Scotl. 1855, Nr. 49 in Pharm. Centr. 1855, 535. — (3) Chem. Gaz. 1855, 451; Chem. Centr. 1856, 43; J. pr. Chem. LXVII, 318. — (4) Aus d. Journ. f. Landwirthsch. f. d. Königreich Hannover, 1855, 487 in Pharm. Centr. 1855, 689. — (5) Cimento I, 417. — (6) Cimento II, 25. — (7) Aus dessen Précis de chimie industrielle, 8. édition, in Dingl. pol. J. CXXXIX, 58. — (8) Aus Henneberg's Journ. f. Landwirthschaft, 1855, 508 in Pharm. Centr. 1855, 876. — (9) J. pr. Chem. LXVI, 318.



Pflansen-  
ernährung  
und Dünger-  
wirkung.

*Peruvianischer Guano, nach Völcker.*

I, II, III gute, IV, V schlechte, jedoch nicht verfältschte Sorten.

	I	II	III	IV	V
Wasser . . . . .	12,420	12,00	17,40	11,82	11,54
Organ. Subst. u. Ammo- niaksalze . . . . .	52,980	59,11	49,97	53,94	19,79
(Darin Ammoniak	17,215	19,30	18,96	11,80	4,35)
Phosphors. Kalk u. Mag- nesia . . . . .	25,065	19,81	23,66	80,98	42,93
Alkal. Salze, hauptsächlich					
KCl u. NaCl . . . . .	8,262	8,13	7,43	6,62	14,78
Gyps . . . . .	—	—	—	—	1,70
Sand . . . . .	1,570	1,45	1,54	14,50	9,36
	100,000	100,00	100,00	100,86	100,00

*Verschiedene neue Guanosorten, nach Anderson.*

I u. II mexicanischer, III columbischer, IV indischer Guano.

	I	II	III	IV
Wasser . . . . .	20,53	17,57	1,03	23,62
Organ. Subst. u. Ammoniaksalze . . . . .	7,59	7,08	6,78	60,06
Phosphors. Salze . . . . .	31,69	53,82	75,69	7,18
Kohlens. Kalk . . . . .	86,06	14,17	—	2,79
Alkalisalze . . . . .	5,63	2,45	4,91	5,58
Sand . . . . .	—	0,41	11,64	0,78
	100,00	100,00	100,00	100,00

*Columbischer Guano, nach Morfit.*

Hygroskop. Wasser 0,500 pC., Wasser bei 100° entweichend 1,500, über 100° entweichend 5,100, organ. Subst. lösl. in Säuren 1,490, lösl. in Wasser 0,800, unlösl. in Säuren u. Wasser 0,340, Sand und unlösl. unorgan. Subst. 0,490, Kohlensäure 0,000, Chlorammonium 0,090, Natron Spur, Magnesia 0,010, phosphors. Kalk 0,210, Schwefelsäure 3,330, phosphors. Eisenoxyd 0,920, Phosphorsäure 89,587, Kalk 40,565, phosphors. Magnesia 5,990 (Summe 100,822).

Ueber die Einwirkung salpeters. Salze auf die Pflanzenentwicklung vergl. S. 706 ff.

A. B. Northcote (1) hat sich mit der Frage beschäftigt, auf was die Wirkung des Salzes als eines Mittels, die Pflanzenentwicklung zu befördern, beruhe. Es

(1) Phil. Mag. [4] X, 179; Pharm. J. Trans. XV, 172; J. pr. Chem. LXVII, 227.

war schon früher vermuthet worden, Salz möge das Ammoniak oder Ammoniaksalze fixiren. Nach Northcote soll in der That Chlornatriumlösung etwas kohlens. Ammoniak unter Verminderung seiner Flüchtigkeit absorbiren, mehr aber noch der in käuflichem Kochsalz enthaltene Gyps in dieser Beziehung wirksam sein; doch sei die Wirkung des letzteren keine andauernde, und allmählig werde das Ammoniak wieder frei (1).

Pflanzen-  
ernährung  
und Dünge-  
wirkung.

Salm-Horstmar (2) hat, im Anschlusse an seine früheren Untersuchungen über Pflanzenernährung (3), weitere Versuche angestellt über die zur Fruchtbildung des Winter-Waizens, der Sommer-Gerste und des Sommer-Repses nothwendigen unorganischen Stoffe. Bezüglich des Winter-Waizens führten die Versuche nicht zu allgemeineren Folgerungen; doch bemerkt Salm-Horstmar, daß sich seine Vermuthung über die Nothwendigkeit des Natrons (4) noch nicht genügend bestätigt habe, daß indeß auch die Frage, ob die Pflanze bei Abwesenheit von Natron Frucht tragen könne, noch nicht genügend entschieden sei. Ein Versuch mit Sommer-Waizen, wo die Körner in Pulver von reinstem Bergkrystall gesäet wurden und etwas kiesels. Kali, salpeters. Kali, Natron und Ammoniak, kohlens., phosphors. und schwefels. Kalk und kohlens. Magnesia zugegeben waren, schien zu beweisen, daß die Pflanze bei Abschluß von allem Eisen wachsen kann; es bildeten sich Blüthen ohne Staubbeutel, keine Frucht. Die neuen Versuche mit Sommer-Gerste lehrten, daß die früher bezüglich des Natrons gezogenen Schlüsse (5) irrig waren; das Natron ist für die Gerste allerdings nothwendig, sowohl zur Entwicklung der Blüthe als zur Fruchtbildung. —

(1) Bezüglich Northcote's Ansichten über die hierbei sich folgenden Vorgänge vgl. die Bemerkungen in J. pr. Chem. LXVII, 229. — (2) J. pr. Chem. LXIV, 1; Pharm. Centr. 1855, 38. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1849, 661; f. 1851, 705; f. 1853, 749; f. 1854, 784. — (4) Jahresber. f. 1854, 784. — (5) Jahresber. f. 1854, 784 f.

Pflanzen-  
ernährung  
und Dünger-  
wirkung.

Bezüglich des Sommer-Repses giebt Salm-Horstmar an, daß diese Pflanze nicht wachsen kann, ohne Eisenoxydul im Boden zu finden, und daß sie auch phosphors. Kalk in sehr geringer Menge nöthig zu haben scheint.

Ritthausen (1) hat die Erträge verschiedener neben einander gebauter Gerstenarten für gleiche Bodenflächen bestimmt, und Körner, Stroh und Spreu der Ernte analysirt. Allgemeinerer Schlußfolgerungen sind daraus nicht hervorgegangen.

Alex. Müller (2) hat Versuche angestellt über die Wirkungen verschiedener Düngemittel auf die Vegetation der Gerste. Bezüglich der specielleren Resultate, namentlich so weit sie eine verschiedene Wirksamkeit der einzelnen Dünger ergaben, verweisen wir, da diese Resultate der Natur der Sache nach nicht zu generalisiren sind, auf die Abhandlung. Als weitere Resultate folgert Müller aus seinen Versuchen, daß die chemische Zusammensetzung der Körner durch die Verschiedenheit des Düngers kaum merklich beeinflusst wird, und der reelle Werth der geernteten Körner somit dem Gewichte derselben proportional ist; daß das Hectolitergewicht je nach dem Dung ein ziemlich verschiedenes ist und in den Extremen um  $\frac{1}{4}$  differiren kann; daß die Größe und Schwere der einzelnen Körner bei verschiedenem Dung eine verschiedene ist und nicht mit dem Hectolitergewicht zusammenhängt, sondern nur durch Auszählen einer bestimmten Gewichtsmenge ermittelt werden kann.

J. Pierre (3) hat für verschiedene Weizenarten, welche auf demselben Boden in demselben Jahr und überhaupt unter gleichen Bedingungen gebaut wurden, den Körnerertrag für 1 Hektare in Hektolitern und in Kilogrammen

(1) Aus dem 4. Bericht der landwirthschaftl. Versuchstation zu Möckern, 1854, 65 in Pharm. Centr. 1855, 162. — (2) Aus Henneberg's Journal f. Landwirtschaft, 1855, 481 in Pharm. Centr. 1855, 886. — (3) Compt. rend. XLII, 47; Insist. 1855, 248.

und ausserdem den in dem Ertrag enthaltenen Stickstoff bestimmt. Wir heben hier als ein allgemeineres Resultat hervor, dafs bei seinen Bestimmungen das Hektolitergewicht, welches oft als Anhaltspunct zur Werthbestimmung für verschiedene Varietäten derselben Getreideart benutzt wird, keineswegs dem Nahrungswerth der Körner, sofern man auf diesen aus dem Stickstoffgehalt schliessen kann, proportional gefunden wurde, und dafs die Abweichungen von der Proportionalität sich nicht als nur etwa auf der verschiedenen Gröfse der Körner beruhend betrachten liefsen.

Pflanzen-  
ernährung  
und Dünger-  
wirkung.

Ritthausen (1) hat Untersuchungen angestellt über den Einflufs der Düngung mit Asche (einem Gemenge von Kiefernholz- und Torfasche) und Gyps auf die Vegetation des Klees. Es wurde bestimmt, wieviel Klee (dieser wurde geschnitten, als er zum gröfseren Theil ausgeblüht und die Samenbildung ihren Anfang genommen hatte) I) neben einander *a* auf mit Asche gedüngtem und *b* auf ungedüngtem Boden (2), und II) *a* auf mit Gyps gedüngtem und *b* auf ungedüngtem Boden für gleiche Oberflächen gewachsen war. Die Vegetation war auf den gedüngten Abtheilungen entschieden üppiger als auf den ungedüngten; es ergab sich, dafs die Ernte an *grünem* Klee auf den gedüngten Abtheilungen bei I um  $\frac{1}{3}$ , bei II um  $\frac{1}{4}$  gröfser war, als auf den ungedüngten, dafs aber an *lufttrockenem* Klee umgekehrt auf den ungedüngten Abtheilungen mehr geerntet wurde, als auf den gedüngten. Der gedüngte Klee ergab im Vergleich zum ungedüngten einen gröfseren Procentgehalt an Stickstoff und sonach an Proteinsubstanzen, es enthielt namentlich die ganze Pflanze (lufttrocken?) :

(1) Aus dem 4. Bericht der landwirthschaftlichen Versuchstation zu Möckern, 1855, 47 in Pharm. Centr. 1855, 225; J. pr. Chem. LXV, 15. — (2) Der Boden war ein lehmiger Sandboden; bezüglich der Analysen desselben verweisen wir auf die Abhandlung.

Pflanzen- ernährung und Dünger- wirkung.		Wasser	Asche	Holzfaser	Proteinsubst.	Stickstoffr. Subst.
I	{ a	12,91	8,87	48,09	15,89	15,24
	{ b	18,05	6,84	46,25	10,68	28,73

Die Blätter I a enthielten nach dem Trocknen bei 100° 35,0 pC. Proteinsubstanzen, die Blätter I b 21,56; die Stengel I a ergaben ebenso getrocknet 14,62 pC., die Stengel I b 11,94 pC. Proteinsubstanzen.

Die Analysen der Aschen ergaben, nach Abzug der Kohlensäure :

		CaO	MgO	KO	NaO	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	Cl	PO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
I	{ a	88,88	18,12	27,61	1,90	2,94	5,85	2,15	10,69	1,86
	{ b	82,54	18,14	31,64	Spur	5,87	2,01	1,99	11,28	2,03
II	{ a	83,40	18,91	29,83	1,08	8,81	4,88	1,89	10,42	1,88
	{ b	87,27	16,52	22,27	8,12	8,60	2,88	1,29	10,80	1,75

Die Aschen der gedüngten Pflanzen enthalten mehr Schwefelsäure, als die der ungedüngten; Ritthausen betrachtet, sofern Schwefelsäure als solche in den Pflanzen nicht in bestimmbarer Menge vorhanden war, die Schwefelsäure der Asche als von dem Schwefel der Proteinverbindungen stammend, und die Differenzen in dem Schwefelsäuregehalt der Asche als die für die Proteinverbindungen gefundenen Differenzen bestätigend. Ritthausen betrachtet es weiter als wahrscheinlich, daß aller Klee, wenn er durch Gypsen zu einer üppigen Entwicklung gelangt, reicher an Wasser und ärmer an festen Bestandtheilen sei, als der ungegypste; er glaubt aber annehmen zu dürfen, daß mindestens in vielen Fällen der Gehalt an Proteinsubstanzen durch das Gypsen gesteigert werde. Gyps und Asche (letztere durch ihren Gehalt an Gyps und namentlich durch den an kohlen. Salzen) wirken seiner Ansicht nach nur durch ihre Fähigkeit, den leichteren Uebergang der in der umgebenden Atmosphäre wie auch im Erdboden schon vorhandenen Nahrungsstoffe in die Pflanze und die Aufnahme größerer Mengen dieser direct ernährenden Substanzen zu vermitteln, namentlich das Ammoniak zu fixiren und den Pflanzen dauernd zuzuführen.

Ritthausen (1) hat ferner Untersuchungen veröffentlicht, welche er 1854 über die Zusammensetzung des rothen und des schwedischen Klee's (*Trifolium pratense* und *Trif. hybridum*) in verschiedenen Vegetationsperioden anstellte. Er fand folgende Zusammensetzungen (für die ganze Pflanze bedeutet *F* frisch, *T* heutrocken; *B* giebt die Zusammensetzung der Blätter, *S* der Stengel, beider Pflanzentheile im frischen Zustand) :

Pflanzen-  
ernährung  
und Dünge-  
wirkung.

## Für rothen Klee :

			Wasser	Asche	Holzfaser	Stick- stoffr. Subst.	Protein- subst.
23. Mai. Junge Pflanze . . .	{	<i>F</i>	83,92	1,45	3,87	6,76	4,01
		<i>T</i>	16,00	7,58	20,23	35,80	20,89
		<i>B</i>	80,90	2,04	3,12	7,05	6,90
		<i>S</i>	87,77	1,22	3,69	5,58	1,79
2. Juni. Blütenköpfe hervortretend . .	{	<i>F</i>	82,80	1,65	5,17	7,89	2,99
		<i>T</i>	16,00	3,04	25,25	36,12	14,59
		<i>F</i>	79,48	1,57	6,78	8,92	3,25
		<i>T</i>	16,00	6,42	27,75	36,52	13,31
22. Juni. Volle Blüthe . . .	{	<i>B</i>	74,20	2,77	4,29	18,69	
		<i>S</i>	87,82	1,19	7,46	9,08	

## Für schwedischen Klee :

19. Mai. Ganz junge Pflanze . .	{	<i>F</i>	80,88	1,73	3,81	8,45	5,68
		<i>T</i>	16,00	7,36	16,28	36,12	24,24
		<i>B</i>	74,87	1,82	3,90	10,52	8,09
		<i>S</i>	85,12	1,84	4,07	7,26	2,21
2. Juni . . .	{	<i>F</i>	83,00	1,56	4,45	7,43	3,56
		<i>T</i>	16,00	7,70	21,96	36,77	17,57
		<i>F</i>	82,88	1,47	5,51	7,27	2,92
		<i>T</i>	16,00	7,2	26,97	35,32	14,31
22. Juni. Volle Blüthe . . .	{	<i>B</i>	74,69	2,16	4,82	9,43	8,90
		<i>S</i>	84,84	1,08	6,88	6,25	1,95
10. Juli. Ende der Blüthe . .	{	<i>F</i>	80,25	1,46	3,58	6,72	2,99
		<i>T</i>	16,00	6,20	36,51	28,59	12,70
28. August. Samenklee . .	{	<i>F</i>	15,76	3,93	48,88	21,25	10,23
		<i>T</i>	16,00	3,92	48,69	21,18	10,21

Aus den Analysen der Stengel und Blätter folgert Ritthausen, daß 1) die Blätter stets bedeutend reicher an Trockensubstanz sind, als die Stengel; 2) die Blätter in

(1) J. pr. Chem. LXV, 8; Pharm. Centr. 1855, 164.

Pflanzen-  
ernährung  
und Dünger-  
wirkung.

allen Vegetationsperioden durch einen hohen Gehalt an stickstoffhaltigen Substanzen ausgezeichnet sind, welche letzteren fast immer den dritten Theil der gesammten Trockensubstanz der Blätter bilden; 3) die Stengel, Stiele u. s. w. mit der weiteren Entwicklung der Pflanze fortwährend sehr beträchtlich an Holzfaser zunehmen — in viel höherem Grade als die Blätter — womit ihr Gehalt an Nährstoffen stetig sinkt, während die Blätter sich nur wenig in ihrer Zusammensetzung ändern und bis in die letzten Entwicklungsstufen fast unverändert ihren hohen Nahrungswerth bewahren; 4) dafs die Zunahme der Pflanzen an Blättern und Stengeln nicht in gleichem Verhältnisse fortschreitet, sondern die Stengel mehr an Masse zunehmen als die Blätter. — Für die ganze Kleepflanze folgert Ritthausen bezüglich des Verhältnisses der stickstoffhaltigen Bestandtheile zu den stickstofffreien: 1) dafs die Kleepflanze in ihrer Jugend sowohl nach ihrer procentischen Zusammensetzung als nach ihrem absoluten Gewicht die grösste Menge stickstoffhaltiger Substanzen enthält; 2) dafs bei der weiteren Entwicklung die Vermehrung der stickstoffhaltigen und der stickstofffreien Substanzen nicht in demselben Verhältnisse fortschreitet, sofern die letzteren sich viel bedeutender vermehren als die ersteren und das Verhältnifs zu Gunsten der stickstofffreien fortwährend steigt, bis es bei der vollen Blüthe das Maximum erreicht; 3) dafs nach dem Eintritt der vollen Blüthe, wo die Production an Pflanzensubstanz um Vieles geringer als früher ist, die Proteinverbindungen sich wenig oder gar nicht vermehren, die stickstofffreien Nährstoffe sich nicht in der sonstigen Menge bilden, die Menge der Holzfaser dagegen noch sehr beträchtlich wächst.

Wir fügen hier die Resultate einer andern Untersuchung von Ritthausen (1) an über die Veränderungen des Heues von rothem Klee durch Auswaschen von Regen.

(1) J. pr. Chem. LXV, 13; Pharm. Centr. 1855, 167.

Kleehen, welches bei anfangender Blüthe gemäht während 2 Wochen fast täglich von Regen getroffen wurde, indeß noch keine Spuren von Fäulniß beobachten liefs, ergab die Zusammensetzung *a*, im Vergleich zu der von gutem Kleehen *b*, das wenige Tage vorher gemäht war :

Pflanzen-  
ernährung  
und Dünger-  
wirkung.

	Wasser	Asche	Holzfaser	Stickstoffr. Subst.	Proteinsubst.
<i>a</i>	16,03	7,50	87,24	23,88	15,85
<i>b</i>	16,00	8,04	25,25	86,12	14,59

Es wurden also durch das Regenwasser verhältnißmäßig weit größere Mengen stickstofffreier als stickstoffhaltiger Substanzen fortgeführt, in Folge dessen die procentische Menge der letztern sich etwas erhöhte; die procentische Menge der unlöslichen Holzfaser stieg sehr beträchtlich, so daß der Werth des ausgewaschenen Klees als Futter auch hierdurch in hohem Grade vermindert wurde.

Herth (1) hat Versuche angestellt über den Einfluß verschiedener Salze auf die Entwicklung der Zuckerrübe. Bezüglich der Einzelheiten dieser Untersuchungen, aus welchen sich allgemeinere Schlüsse nicht ziehen ließen, müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Ritthausen (2) fand hinsichtlich des Einflusses, welchen das Abblatten der Runkelrübe auf die Entwicklung dieser Pflanze ausübt, daß derselbe sich nicht nur auf die Quantität der Rübenenernte erstreckt (3), sondern auch auf die Qualität derselben. Die Veränderungen der Qualität — Verminderung der stickstoffhaltigen Bestandtheile, des Zuckergehalts und des Futterwerths überhaupt — zeigten sich übrigens bei verschiedenen Rübenarten sehr ungleich. — Weitere Untersuchungen stellte er an über den Einfluß der Größe der Runkelrüben auf deren Zusammensetzung. Er fand, daß der Procentgehalt der frischen Rübe an

(1) J. pr. Chem. LXIV, 129; im Auss. Pharm. Centr. 1855, 284. —

(2) J. pr. Chem. LXV, 1; Pharm. Centr. 1855, 483. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1854, 786.



Pflanzen-  
ernährung  
und Dünger-  
wirkung.

Trockensubstanz mit der Abnahme des Gewichts steigt (d. h. dafs die kleineren Rüben mehr Trockensubstanz als die gröfseren enthalten), dafs aber im Verhältnifs zur Gesamtmenge der Trockensubstanz die kleinen Rüben weniger Mineralstoffe und Proteinsubstanzen enthalten, als die gröfseren Rüben, so dafs sich der Nahrungswerth der frischen Rübe nicht genau in dem Verhältnifs erhöht, als die Trockensubstanz steigt, sondern etwas langsamer; der Procentgehalt an Zucker steigt in der frischen Rübe im Allgemeinen mit der Zunahme an Trockensubstanz.

Nahrungs-  
mittel.

Untersuchun-  
gen vegetabi-  
lischer Nah-  
rungsmittel  
und Futter-  
arten.

J. Pierre hat eine Reihe zum Theil nur auszugsweise bekannt gewordener Untersuchungen über Futterarten und den Nahrungswerth derselben angestellt; seine analytischen Bestimmungen scheinen sich im Allgemeinen auf den Gehalt der Futterarten an Feuchtigkeit und an Stickstoff zu beschränken. Eine erste Mittheilung (1) bespricht, dafs die Blüthen und Blätter von Gras, Klee u. a. Futter viel mehr Stickstoff enthalten, als die Stengel derselben Pflanzen bei gleichem Gewicht. Eine zweite Mittheilung (2), deren wir schon S. 882 gedachten, betrifft die Waizen- und Haferkörner. Eine dritte Mittheilung (3) betrifft den Wasser- und Stickstoffgehalt der Mistel, der gemeinen Distel und der Brennnessel in verschiedenen Entwicklungsstufen. Eine vierte Mittheilung (4) endlich bezieht sich auf das Stroh und die Spreu von Waizen, und das Stroh von Buchwaizen und Raps.

(1) Compt. rend. XL, 658; Pharm. Centr. 1855, 308. An frühere, dasselbe Resultat ergebende Analysen erinnert Payen (Compt. rend. XL, 660). — (2) Compt. rend. XLI, 47; Instit. 1855, 248. — (3) Compt. rend. XLI, 138; Instit. 1855, 261. 269. — (4) Compt. rend. XLI, 566.

Ueber die Zusammensetzung der Cichorienblätter vgl. S. 724, über die des Klee's S. 883 ff., über die von Runkelrüben S. 887, über die der Wurzelknollen von *Dioscorea batatas* (chinesischen Yam-Knollen) S. 718. Ueber Getreide vgl. auch S. 882 f.

Untersuchungen vegetabilischer Nahrungsmittel und Futterarten.

Polson (1) hat, ohne nähere Angabe des Ganges der Analyse, folgende Resultate mitgetheilt, die er bezüglich der Zusammensetzung von Mais, Waizen, Bohnen, Gerste, Reis und Hirse erhalten. Für die käufliche, ungetrocknete Substanz fand er :

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k	l
Wasser	11,8	11,5	13,2	11,8	10,8	14,8	12,8	10,8	12,0	9,8	8,0
Asche	1,8	1,6	1,6	1,8	1,6	1,5	1,8	1,8	2,8	0,9	1,8
Kleber	8,9	8,7	8,9	9,1	10,9	7,0	24,7	26,6	13,2	7,2	10,1
Stärkmehl	54,8	53,5	54,8	50,1	62,3	56,9	36,4	31,5	52,7	78,8	49,0
Hülsen u. Pflanzenfaser	15,9	16,5	14,9	20,4	8,3	12,4	17,6	18,8	11,5	0,2	25,4
Fett	4,4	4,7	4,4	4,5	1,2	1,2	2,4	2,8	2,6	0,1	3,1
Gummi u. Zucker	2,9	2,3	2,9	2,9	3,8	5,3	4,6	6,5	4,2	1,6	1,5
Summe	100,5	98,8	100,7	100,6	98,9	99,1	100,3	98,8	99,0	98,6	98,9

Mais : a flacher weißer amerikanischer; b flacher gelber amerikanischer; c runder gelber amerikanischer; d runder gelber von Galacz. Waizen : e alter amerikanischer; f neuer schottischer, 6 Monate alt. Bohnen : g alte irische; h egyptische. Gerste : i neue schottische, 6 Monate alt. Reis : k Patna, gereinigt. Hirse : l egyptische.

Th. Anderson (2) hat eine große Anzahl Leinsamenkuchen von verschiedenem Ursprung, auch zwei Sorten Rapskuchen auf den Gehalt an Wasser, an Oel, an Stickstoff und daraus an Proteinsubstanzen, an Zucker und Schleim, an Faser und an Asche untersucht; derselbe (3) hat auch die Oelkuchen von der Erdnuss (*Arachis hypogaea*) in derselben Weise untersucht.

(1) Chem. Gaz. 1855, 211; J. pr. Chem. LXVI, 320. — (2) Aus dem Journ. of Agric. and Transact. of the Highl. and Agric. Soc. of Scotland 1855, Nr. 49, p. 48 in Pharm. Centr. 1855, 532. — (3) Aus derselben Zeitschrift, Nr. 48, p. 552 in Pharm. Centr. 1855, 326.

Untersuchungen vegetabilischer Nahrungsmittel und Futterarten.

Ritthausen (1) hat Mittheilungen gemacht bezüglich der Zusammensetzung und des Nahrungswerthes mehrerer in der Landwirthschaft als Futtermittel angewendeter Fabrikrückstände, namentlich der Destillationsrückstände (der Schlempe) von der Spiritusfabrikation aus Kartoffeln und aus Getreide und der Rückstände von der Bierproduction, der Malzkeime und der Treber. Scheven (2) hat, im Anschluß an diese Untersuchungen, die Asche von Gerstenmalz, von Trebern und Malzkeimen untersucht.

Zuckerfabrikation.

W. Stein (3) untersuchte mehrere Colonialzucker-Melassen, für welche er folgende procentische Zusammensetzungen fand :

Nr.	Spec. Gew.	Rohrzucker	Schleimzucker	Wasser	Asche
1	1,41	84,589	85,626	27,072	2,712
2	1,41	24,472	41,527	31,672	2,379
3	1,40	15,261	40,700	41,139	2,900
4	1,41	13,415	42,770	40,770	3,046
5	1,41	14,302	42,712	39,568	3,428
6	1,44	7,769	59,183	80,167	2,882

Caill (4) hat sein Verfahren zur Gewinnung des Zuckers aus den Runkelrüben durch Aussüßen derselben beschrieben; nach demselben soll das die Veränderung des Zuckers bedingende Pflanzeneiweiß zuerst durch Erhitzen der zerschnittenen Rüben in Wasserdampf zum Gerinnen gebracht und dann erst der Zucker aus denselben ausgezogen werden. Auch Dubrunfaut (5) hat Mittheilungen über das Aussüßen der Runkelrüben gemacht, namentlich in Beziehung darauf, wie die Endosmose dabei mitwirkt.

Weingeist.

Ueber die Gewinnung des Saftes der Runkelrüben nach dreierlei gebräuchlichen Verfahrensarten und über die

(1) J. pr. Chem. LXVI, 289; Chem. Centr. 1856, 54. — (2) J. pr. Chem. LXVI, 315; Chem. Centr. 1856, 56. — (3) Aus dem polytechn. Centralblatt, 1855, 68 in Pharm. Centr. 1855, 156; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 391. — (4) Aus Armengaud's Génie industriel, Février 1855, 104 in Dingl. pol. J. CXXXVI, 443. — (5) Compt. rend. XLI, 334; Instit. 1855, 394.

geistige Gährung dieses Saftes hat Payen (1) Mittheilungen gemacht, über die Gewinnung von Weingeist (2) aus Feigen Robinet (3), über die aus Brombeeren Campani (4), über die aus Queckenwurzel Rabourdin (5), über die von Weingeist aus Krappwurzel, als einem Nebenproduct bei der Garancinefabrikation Walz (6). Bezüglich der in der letzten Zeit empfohlenen Darstellung von Weingeist aus Holz und cellulosehaltigen Substanzen im Allgemeinen (7), nach Umwandlung der Cellulose zu Zucker mittelst Schwefelsäure, hat H. Ludwig (8) die Resultate eines von Knackfuss angestellten Versuchs über die Gewinnung von Branntwein aus leinenen Lumpen mitgetheilt; dafs die Fabrikation von Weingeist aus Holz in ökonomischer Beziehung wohl weniger vortheilhaft ist, als die aus Kartoffeln, hat Pettenkofer (9) gezeigt. In England liefs sich Bordier (10) ein Verfahren, auf diese Art

(1) Aus dessen *Traité de la distillation des betteraves*, Paris 1855, in Dingl. pol. J. CXXXVIII, 58. — (2) Ueber die Darstellung von entfuseltem absolutem Alkohol machte W. Stein (aus dem polytechn. Centralblatt 1855, 69 in Dingl. pol. J. CXXXVIII, 429) Mittheilungen. — In England ist, um den Künsten und Gewerben die Benutzung von Weingeist zu wohlfeilerem Preise, als durch die dortige Branntweinsteuer bedingt war, zu ermöglichen, auf Grundlage eines dem Gouvernement von Graham, A. W. Hofmann u. Redwood erstatteten Berichts (Pharm. J. Trans. XIV, 556; XV, 28; Chem. Soc. Qu. J. VIII, 120) der steuerfreie Ankauf eines starken (von 0,830 spec. Gew., oder stärkeren), mit  $\frac{1}{4}$  seines Volums an s. g. gereinigtem (von den färbenden Brandölen befreitem) Holzgeist versetzten Weingeists gesetzlich geregelt worden (die gesetzlichen Bestimmungen vgl. Pharm. J. Trans. XV, 188). Dieser s. g. *methylated spirit* ist nicht trinkbar und kann nicht trinkbar gemacht werden, ersetzt aber für die meisten technischen Zwecke den gewöhnlichen Weingeist. — (3) J. pharm. [3] XXVII, 191. — (4) Cimento II, 210. — (5) J. pharm. [3] XXVIII, 68; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. V, 406; vgl. Jahresber. f. 1854, 797; die Gewinnung von Branntwein aus Queckenwurzeln hatte Leroi schon 1811 vorgeschlagen. — (6) N. Jahrb. Pharm. III, 217. — (7) Jahresber. f. 1854, 625. — (8) Arch. Pharm. [2] LXXXII, 22; Pharm. Centr. 1855, 512. — (9) Aus d. bayer. Kunst- u. Gewerbeblatt 1855, 186 in Dingl. pol. J. CXXXVI, 387; Pharm. Centr. 1855, 557. — (10) Aus d. Repertory of Patent-Inventions, Mai 1855, 436 in Dingl. pol. J. CXXXVI, 387.

**Weingeist.** Weingeist aus Holz zu fabriciren, patentiren; in Frankreich Melsens (1) ein zu demselben Zwecke diensames Verfahren, aus den verschiedenartigsten vegetabilischen Substanzen (Pflanzenbestandtheilen, Fabrikationsrückständen, altem Papier und Lumpen u. a.) durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure im Papin'schen Topfe zunächst Zucker zu bilden.

Ein Verfahren, zum Zweck der geistigen Gährung die Bildung von Zucker aus Getreide, statt durch Malzen und Einmaischen, durch Behandlung mit Schwefelsäure zu bewirken, hat Leplay (2) beschrieben.

**Bier.** W. Martius (3) fand bei der Untersuchung von acht Sorten Erlanger Lagerbier den Aschengehalt zwischen 0,269 und 0,303, im Mittel  $\bar{=}$  0,288 pC., den Extractgehalt (auf hallymetrischem Wege bestimmt) im Mittel  $\bar{=}$  3,693 pC., das spec. Gewicht schwankend zwischen 1,010 und 1,015. Die Untersuchung der Asche ergab, nach Abzug der Kohle (die Phosphorsäure ist nach Martius in Form pyrophosphors. Salze in der Asche enthalten):

KO	NaO	MgO	CaO	PO <sub>5</sub>	Cl	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Summe
37,22	8,04	5,51	1,93	32,09	2,91	1,44	10,82	99,96

Walz (4) hat Analysen mitgetheilt, die unter seiner Leitung mit mehreren Proben angeblich verfälschtem Landauer Biers (a), mit Bier aus dem Hofbrauhaus in München (b) und mit mehreren Sorten Speyerer Biers (c) angestellt wurden. Es ergab sich:

	Spec. Gew.	Weingeist	Abdampfrückstand	Kohlensäure	Asche
a	1,013-1,020	3,15-3,65 pC.	5,80-6,25 pC.	0,138-0,185 pC.	0,42-0,49 pC.
b	1,026	3,22	8,15	0,196	0,51
c	1,019-1,025	3,56-5,65	5,86-7,14	0,242	0,49

(1) Aus Armengaud's Génie industriel, Août 1855, 106 in Dingl. pol. J. CXXXVIII, 426. — (2) Aus Armengaud's Génie industriel, Novembre 1855, 297 in Dingl. pol. J. CXXXVIII, 424. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCIII, 368; N. Repert. Pharm. III, 529; Pharm. Centr. 1855, 98; J. pr. Chem. LXV, 117; Dingl. pol. J. CXXXV, 465. — (4) N. Jahrb. Pharm. III, 312; Pharm. Centr. 1855, 701.

und für die Zusammensetzung der Aschen :

	KO	NaO	MgO	CaO	PO <sub>5</sub>	Cl	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Summe
a	88,35	7,68	8,78	2,45	33,76	2,75	1,86	9,87	100,00
b	86,58	9,03	5,64	1,48	31,69	3,14	1,68	9,96	100,00
c	37,88	6,59	4,66	2,98	33,10	2,14	2,56	10,29	100,00

Bier.

Walz (1) untersuchte eine große Zahl von Weinen aus der bayerischen Pfalz auf ihren Gehalt an freier Säure und an Alkohol.

Wein.

Payen (2) hat das Fett des Fleisches verschiedener Fische untersucht. Die mit Aether aus dem Fischfleisch ausziehbaren Substanzen zeigten verschiedene Flüssigkeit bei 19° und setzten bei viermonatlichem Verweilen bei einer zwischen 12 und 14° schwankenden Temperatur verschiedene Mengen körnigen festen Fettes ab. Das Oel des Aals z. B., anfänglich das flüssigste, war zu einer schmierigen Masse gestanden, die auf ein Filter gebracht etwas über die Hälfte ihres Volums an wenig gefärbtem flüssigem Fett ablaufen liefs; das Oel des Meerals gab ein erstarrtes, dem des Aals in Färbung und Ansehen ähnliches Fett; die Fettsubstanz des Härings gab viel, die des Lachses nur wenig körnig abgeschiedenes Fett. Noch für die Fette mehrerer anderen Fische hat Payen die verschiedene Consistenz im frischen Zustand und nach dem Verweilen in der angegebenen niedrigeren Temperatur verzeichnet. Er fand ferner, daß das Fett verschiedener Fische sehr ungleich trocknend ist; Lachsöl war z. B. auf Bleiblech nach 8 Tagen ziemlich vollständig getrocknet, während Aalöl in dünnerer Schichte noch nach 14 Tagen seine ölige Beschaffenheit behalten hatte. Die filtrirten Fischöle fand Payen bestehend aus einer leichter verseifbaren fetten Substanz, die sich zuerst mit Alkalien verbindet und dabei fast allen Farbstoff zurückhält, und aus einem in größerer Menge vorhandenen öligen Theil, welcher für sich abge-

Fisch.

(1) N. Jahrb. Pharm. IV, 22. — (2) Compt. rend. XLI, 1; J. pr. Chem. LXVII, 54; Dingl. pol. J. CXXXIX, 58.

Fleisch.

schieden schwach strohgelb gefärbt erscheint. Bezüglich der weiteren Einzelresultate wie auch der Fütterungsversuche, welche den günstigen Einfluß des Fischfleisches als Nahrungsmittels (namentlich der nahezu vollständigen Aufnahme des darin enthaltenen Fetts und Stickstoffs in den Organismus) bestätigten, müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen.

Girardin (1) hat amerikanisches Salzfleisch und gesalzenen Speck, wie solche Nahrungsmittel 1855 in Frankreich importirt wurden, untersucht und mit inländischem Fleisch und Speck verglichen. Wir entnehmen seiner Mittheilung folgende Resultate für inländisches Fleisch und Speck (*a* frisch, *b* bei 100° getrocknet) und für amerikanische gesalzene Waare (*a* wie sie den Fässern entnommen wurde, *b* bei 100° getrocknet) :

	Rindfleisch				Speck			
	inländisches		amerikanisches		inländischer		amerikanischer	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
Wasser . . .	75,90	—	49,11	—	69,55	—	44,06	—
Fibrin und Zellgewebe	15,70	65,14	24,82	48,78	9,53	31,30	21,28	38,03
Fett . . .	1,01	4,19	0,18	0,35	11,77	38,65	7,01	12,53
Albumin . .	2,25	9,34	0,70	1,38	3,20	10,51	0,40	0,71
Extractivstoffe	2,06	8,55	3,28	6,44	3,45	11,33	3,91	6,99
Lösliche Salze	2,95	12,24	21,07	41,39	1,64	5,39	22,82	40,78
Verlust . .	0,13	0,54	0,84	1,66	0,86	2,82	0,52	0,96
Summe . . .	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Stickstoff in 100 Th. .	3,00	12,58	4,62	9,10	3,73	12,26	3,20	5,73
Phosphorsäure in 100 Th.	0,22	0,93	0,62	1,22	0,55	1,81	0,33	0,59
Chlornatrium in 100 Th.	0,49	2,03	11,52	22,6	0,50	1,63	11,61	20,74

In der stark braun gefärbten Salzlake, in welcher das gesalzene Rindfleisch aus Amerika gewesen war, fand Girardin 62,23 pC. Wasser, 1,23 Albumin, 3,40 andere organische Substanzen (den Totalgehalt an Stickstoff 0,267 pC.), 0,48 Phosphorsäure, 29,01 Chlornatrium, 3,65 andere Salze.

(1) Compt. rend. XLI, 746; Dingl. pol. J. CXXXIX, 222.

Girardin kommt nach der Erörterung der Ergebnisse der Analysen, der mit den verschiedenen Fleischarten bei dem Kochen erhaltenen Resultate, und der Preise zu der Ansicht, daß das gesalzene amerikanische Rindfleisch, obwohl mehr Stickstoff und Phosphorsäure enthaltend, als das frische inländische Fleisch mit 75 pC. Wasser, und für denselben Preis fast das doppelte Quantum jener Stoffe darbietend, doch dem letzteren als Nahrungsmittel weit nachsteht; in noch höherem Grade steht der gesalzene amerikanische Speck dem inländischen nach. Girardin glaubt, daß überhaupt das Einsalzen kein zweckmäßiges Verfahren sei, um das in Amerika in so großer Menge producirt Fleisch für Europa nutzbar zu machen.

Nach Morel-Fatio und Verdeil (1) lassen sich animalische und vegetabilische Nahrungsmittel in der Art conserviren, daß man sie gereinigt und in kleinere Stücke zerschnitten kurze Zeit der Einwirkung des Wasserdampfs unter 4 bis 5 Atmosphären Druck aussetzt, dann (bei dem Fleisch, nachdem es noch feiner zerschnitten mit zwischengestreutem Salz während einiger Stunden in Berührung blieb) in einem Luftstrom von 32 bis 40° trocknet, und nun vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt (2).

Van den Corput (3) sucht in einer Abhandlung über die Natur des in geräuchertem Fleisch und Würsten sich bildenden Gifts zu zeigen, daß der Träger desselben ein Pilz oder eine Alge sei, welche zu den Sarcinen gehöre und von ihm als *Sarcina botulina* bezeichnet wird.

(1) Aus dem Moniteur industriel 1855, Nr. 1956 in Dingl. pol. J. CXXXVII, 800. — (2) Warnecke (Dingl. pol. J. CXXXVIII, 432, aus d. Repertory of Patent-Inventions, November 1855, S. 450) liefs sich in England ein Verfahren zum Conserviren von Gemüse und Früchten patentiren, nach welchem diese dem von kochsalzhaltigem Wasser gelieferten, auf 93 bis 204° erhitzten Dampf 5 bis 18 Minuten lang ausgesetzt, dann in reinem Wasser gewaschen, hierauf getrocknet und zusammengepreßt werden sollen. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 336.



Milch.

Ueber die Zusammensetzung der Kuhmilch vgl. S. 739 f. — Herpin (1) hat einen günstigen Bericht abgestattet über Mabru's Verfahren zum Conserviren der Milch. Dasselbe besteht darin, die Milch in ein metallenes Gefäß zu füllen, das oben in ein dünnes sich trichterförmig erweiterndes Bleirohr endigt, über sie (in der trichterförmigen Erweiterung) eine vor Berührung mit der Luft schützende dünne Oelschicht zu gießen, die Milch in dem Gefäße etwa eine Stunde lang auf 75 bis 80° zu erhitzen und so die Luft auszutreiben, und nach dem Abkühlen die Bleiröhre luftdicht zusammenzudrücken und über dieser Stelle abzuschneiden und zuzulöthen.

Kochsalz.

Th. Anderson (2) hat mehrere Kochsalzsorten, die in Schottland bei der Butterbereitung verwendet werden, analysirt. Kemper und Kraut (3) analysirten Viehsalz von der Sülzer Saline in Hannover.

Brenn-  
stoffe und  
Beleuch-  
tungs-  
stoffe.  
Brennstoffe.

C. v. Hauer (4) untersuchte die Steinkohlen von Rossitz in Mähren, Filipuzzi (5) die von Cludinico in Krain, Rowney (6) Anthracit von verschiedenen Orten Schottlands, Faifst (7) mehrere Steinkohlen von der Ruhr und Saar, Coaks ebendaher, Holz- und Torfkohlen. Geuther (8) untersuchte ein Mineral von Torbanehill bei

(1) Bulletin de la Soc. d'Encouragement, Juillet 1855, 400; J. pharm. [3] XXVIII, 367; Dingl. pol. J. CXXXVIII, 142; Pharm. Centr. 1855, 780. — (2) Aus d. Journ. of Agric. and Transact. of the Highl. and Agric. Soc. of Scotland, Nr. 48, p. 552 in Pharm. Centr. 1855, 325. — (3) Aus dem Journ. f. Landwirthsch. f. d. Königr. Hannover, 1855, 437 in Pharm. Centr. 1855, 691. — (4) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst. 1855, Heft 1, 189. — (5) Wien. Acad. Ber. XVII, 440; J. pr. Chem. LXVIII, 124. — (6) Aus dem Edinb. New Phil. Journ., new series, II, 141 in Pharm. Centr. 1855, 580. — (7) Aus d. württemberg. Gewerbebl. 1855, Nr. 5 in Dingl. pol. J. CXXXV, 461. — (8) Aus dessen Inaugural-Dissertation (Göttingen 1855) in Ann. Ch. Pharm. XCVII, 277; im Auss. Chem. Centr. 1856, 417.

Bathgate in der Grafschaft Linlithgow in Schottland, be-<sup>Brennstoffe.</sup> züglich dessen es, wie bei der s. g. Boghead-Cannelkohle (1), streitig war, ob es als Steinkohle oder als eine bituminöse Substanz zu betrachten sei, und erklärte es namentlich nach den Destillationsproducten und Aschenbestandtheilen, wie auch nach der mikroskopisch-anatomischen Untersuchung, für einen bituminösen Schiefer.

Ein Verfahren, den Temperaturgrad der Verbrennung eines jeden Brennstoffes in atmosphärischer Luft dadurch zu erhöhen, daß man die Verbrennung unter einem höheren Druck als dem gewöhnlichen atmosphärischen vor sich gehen läßt, ließen sich Heintz, Steinheil und Exter (2) in Bayern patentiren.

Combes und Violette (3) machten Mittheilungen über Ebelmen's und über Beaufumé's Verfahren, aus schlechteren Brennstoffen (Kohlenstübe, Holzkohlengrus, erdigen Steinkohlen, Torf u. a.) Gas zu entwickeln und mittelst dieses eine Verwerthung jener Stoffe als Brennmaterialien, unter Vermeidung von Rauch, zu erzielen.

Pitschke (4) hat Untersuchungen über das Stein-<sup>Leuchtgas.</sup> kohलगas, mit besonderer Rücksicht auf die Ursache seiner Leuchtkraft, ausgeführt. Das (von der englischen Gesellschaft zu Berlin dargestellte) Leuchtgas gab ihm in wiederholten Versuchen bei dem Zusammenleiten mit Chlor nur eine unbedeutende Menge Chlorelayl, und er hält den Gehalt an Elayl in diesem Leuchtgas nur für gering. Ein Benzolgehalt des Leuchtgases ließ sich bei dem Durchleiten des letzteren durch rauchende Salpetersäure an der Bildung von Nitrobenzol, dessen Identität sorgfältig constatirt wurde,

(1) Jahresber. f. 1853, 760. — (2) Aus dem Kunst- und Gewerbebl. f. Bayern, 1855, 519 in Dingl. pol. J. CXXXVII, 849; Pharm. Centr. 1855, 843. — (3) Aus d. Bulletin de la Soc. d'Encourag. März 1855, 152 in Dingl. pol. J. CXXXVII, 33. — (4) Arch. Pharm. [2] LXXXI, 257; J. pr. Chem. LXVII, 415.

**Leuchtgas.** nachweisen; auch mittelst Durchleiten des Leuchtgases durch (von Zeit zu Zeit ersetzten) Aether, der dann bei dem Verdunsten mit Naphtalin verunreinigtes Benzol hinterließ, und mittelst Durchleiten des über Chlorcalcium gestrichenen Leuchtgases durch eine auf  $-18^{\circ}$  abgekühlte spiralförmig gewundene Glasröhre von 30 Fufs Länge, wo sich Benzol und Naphtalin, namentlich ersteres in nicht unbedeutender Quantität, abschieden. Das durch 4 Waschflaschen mit rauchender Salpetersäure geleitete und so von Benzol befreite, dann durch 2 Waschflaschen mit Kalilauge geleitete und hier von salpetriger Säure befreite Gas hatte den dem Leuchtgas sonst eigenthümlichen Geruch und seine Leuchtkraft verloren; es brannte mit blauer Flamme wie das Grubengas; es gab mit Chlor eine geringe Menge von Chlorelayl. Dieses seiner Leuchtkraft beraubte Gas mußte mit mehr als 12 pC. reinem Elaylgas versetzt werden, um ihm die ursprüngliche Leuchtkraft wieder zu geben; als das so erhaltene Gasgemenge durch rauchende Salpetersäure geleitet wurde, zeigte sich nicht die geringste Verminderung der Leuchtkraft. Pitschke schließt aus diesen Versuchen, daß das Leuchtgas seine Leuchtkraft dem Benzol verdanke, wobei eine Mitwirkung des Naphtalins wohl nicht auszuschließen sei; das Elayl sei hingegen durchaus nicht von der Bedeutung für die Leuchtfähigkeit des Leuchtgases, als bis jetzt angenommen wurde.

Ein Verfahren zur Bereitung von Leuchtgas aus Torf und aus Steinkohlentheer ließen sich Köchlin, Duchatet und Perpigna (1) in England patentiren; ferner wurde bekannt ein Verfahren zur Bereitung von Leucht- und Heizgas aus bituminösen Stoffen, mit Anwendung von Wasserdampf, von Dimsdale (2). Die Kosten des zu Paris aus Steinkohlen und des (billigeren) aus Torf und dem

(1) Aus dem Practical Mechanic's Journal, Februar 1855, 253 in Dingl. pol. J. CXXXVI, 50. — (2) Aus dem polytechn. Centralbl. 1855, 1184 in Pharm. Centr. 1855, 684.

durch Destillation des Torfes erhaltenen Oel dargestellten Leuchtgases wurden verglichen (1), und die grössere Leuchtkraft des letzteren (besonders des aus Torföl dargestellten) namentlich durch vergleichende photometrische Bestimmungen von Foucault (2) dargethan.

Leuchtgas.

Mittheilungen über die Wirkung der verschiedenen Gasbrenner machten J. Frick (3) und Heeren (4), über die zweckmäßige Weite der Gasbrenner und die Regelung der Gasausströmung C. Marx (5).

Zahlreiche Untersuchungen, welche 1855 bekannt wurden, betreffen die Gewinnung fester und flüssiger Destillationsproducte, die sich namentlich als Beleuchtungsstoffe oder auch als Schmiermittel u. a. verwenden lassen. Wagenmann (6) beschrieb sein Verfahren zur Fabrikation flüssiger Kohlenwasserstoffe und des Paraffins aus Kohlen oder bituminösem Schiefer; Angerstein (7) besprach die Verarbeitung von schlechteren Braunkohlen oder Torf auf solche Producte; Kane und Sullivan (8) machten Mittheilungen über die Gewinnung von Paraffin und anderen Producten durch Destillation des Torfs in Irland. Eine genaue Untersuchung einiger Braunkohlen des Westerwaldes in Hinsicht auf die Producte, welche sie bei der trockenen Destillation liefern, führte Fresenius (9) aus; Engelbach (10) untersuchte die Destillationsproducte des bitumi-

Paraffin u. a. Kohlenwasserstoffe zur Beleuchtung.

(1) Aus Armengaud's Génie industriel, Januar 1855, 35 in Dingl. pol. J. CXXXVI, 53. — (2) Cosmos VI, 593; Dingl. pol. J. CXXXVII, 53. — (3) Dingl. pol. J. CXXXVI, 305. — (4) Aus d. Mitth. d. hannoverschen Gewerbevereins 1855, Heft 2 in Dingl. pol. J. CXXXVII, 36; Pharm. Centr. 1855, 516. — (5) Aus dem württemberg. Gewerbebl. 1855, Nr. 25 in Dingl. pol. J. CXXXVII, 49. — (6) Dingl. pol. J. CXXXV, 138; Pharm. Centr. 1855, 317. — (7) Aus den Mitth. d. hannoverschen Gewerbevereins 1855, Heft 5 in Dingl. pol. J. CXXXVII, 465; Pharm. Centr. 1855, 761. — (8) Aus d. Technologiste 1855 in polytechn. Centralblatt 1856, 39; Chem. Centr. 1856, 45. — (9) Aus den Mitth. d. nassauischen Gewerbevereins 1855, Nr. 13 u. 14 in Dingl. pol. J. CXXXVIII, 129; Chem. Centr. 1856, 342. — (10) Dingl. pol. J. CXXXVIII, 380.

Paraffin u. a.  
Kohlenwasserstoffe zur  
Beleuchtung.

nösen Schiefers von Werther bei Bielefeld und namentlich das dabei sich entwickelnde Leuchtgas, H. Schröder (1) die Destillationsproducte eines bituminösen Schiefers von Bruchsal. Ueber das durch Destillation von bituminösem Schiefer dargestellte Paraffin vgl. auch S. 630. Die Leuchtkraft und den Beleuchtungswerth der Paraffinkerzen untersuchte Karmarsch (2).

Oel.

Concentrirte Chlorzinklösung an der Stelle von Schwefelsäure zu der Läuterung des Rüböls anzuwenden, schlug R. Wagner (3) vor.

Talg.

W. Stein (4) hat seine Erfahrungen darüber, wie das Talgschmelzen ohne Geruch auszuführen sei, mitgetheilt. Das Evrard'sche Verfahren (5) fand er diesem Zweck nicht entsprechend. Von seinen weiteren Versuchen führen wir nur das wichtigste Resultat an, dafs bei nassem wie bei trockenem Schmelzen aller übele Geruch vermieden werden könne, wenn man auf die Mündung des Schmelzgefäßes einen 3 bis 4 Zoll breiten, mit Packleinwand an der Stelle des Siebbodens überzogenen, mit einem Gemenge von gelöschtem Kalk und frisch ausgeglühten haselnufsgroßen Holzkohlen angefüllten Siebkranz dampfdicht aufsetze; die durch dieses Gemenge gestrichenen Dämpfe seien vollkommen geruchlos.

Stearinfabrikation.

Ueber die Zersetzung der Fette durch Wasser bei erhöhter Temperatur unter hohem Druck und die darauf beruhende Darstellung fetter Säuren vgl. S. 527; ein Verfahren zur Fabrikation der fetten Säuren, nach welchem thierische und vegetabilische Fette durch Erhitzen mit reinem oder schwach angesäuertem Wasser auf 170 bis 205° zu fetten Säuren und Glycerin zerlegt werden, liefs sich

(1) Dingl. pol. J. CXXXVIII, 437. — (2) Aus den Mitth. d. hannoverschen Gewerbevereins 1855, Heft 5 in Dingl. pol. J. CXXXVIII, 188; Pharm. Centr. 1855, 757. — (3) N. Jahrb. Pharm. III, 25. — (4) Dingl. pol. J. CXXXVI, 225. — (5) Jahresber. f. 1851, 730 f.

auch Melsens (1) für England patentiren. Für die Darstellung fetter Säuren sind auch Pelouze's Untersuchungen über die Verseifung von Fetten durch Seifen (vgl. S. 530) von Wichtigkeit. Ueber Cambacères' Verfahren (2) zur Darstellung fetter Säuren hat Dumas (3) einen Bericht erstattet, welcher es zweifelhaft läßt, ob dasselbe für die Technik Vortheile bietet.

Stearin-  
fabrikation.

Ueber die Anwendung des Chlorzinks zum Imprägniren des zu conservirenden Holzes, namentlich der Eisenbahnschwellen, haben Durlach (4) und A. Schweitzer (5) Mittheilungen gemacht; namentlich der Letztere glaubt auf die bis jetzt vorliegenden Erfahrungen ein für diese Präparation sprechendes Urtheil basiren zu können.

Anwen-  
dung der  
Pflanzen-  
faser.  
Conserviren  
des Holzes.

Blet (6) empfahl als sehr vortheilhaft, Flachs und Hanf mittelst Harnstoff und Wasser von gewöhnlicher Temperatur zu rösten. Von dem Verfahren ist nur bekannt geworden (7), daß der Flachs in Wasser, das auf 100 Liter 1 Kilogrm. Harnstoff enthält, bei 25° 2 Tage lang gähren soll, wo er dann ausgedrückt und getrocknet werden könne; die rückständige Flüssigkeit sei wegen ihres Gehalts an kohlens. Ammoniak und kohlens. Kali als Düngemittel verwendbar.

Flachsberei-  
tung.

Darnis (8) berichtete über Didot's verbessertes Verfahren, vegetabilische Gewebe mittelst Chlorkalk zu bleichen; es beruht im Wesentlichen darauf, zur Zersetzung des Chlorkalks künstlich dargestellte Kohlensäure anzuwenden.

Bleichen.

(1) Aus d. Repertory of Patent-Inventions, September 1855, 207 in Dingl. pol. J. CXXXVIII, 126. — (2) Jahresber. f. 1853, 766. — (3) Compt. rend. XL, 1164. — (4) Aus d. Notizbl. d. Architekten- und Ingenieur-Vereins f. Hannover, III, 559 in Pharm. Centr. 1855, 160. — (5) Aus d. Zeitschr. d. hannover'schen Architekten- u. Ingenieur-Vereins, 1855, Bd. I, Heft 2 in Dingl. pol. J. CXXXVIII, 327. — (6) Compt. rend. XL, 78; Dingl. pol. J. CXXXVI, 78. — (7) Aus d. Moniteur industriel vom 21. Januar 1855 in Dingl. pol. J. CXXXVI, 78. — (8) Aus d. Moniteur industriel 1855, Nr. 1986 in Dingl. pol. J. CXXXVII, 376.

Färberei.

Ueber verschiedene Farbstoffe vgl. S. 657 ff. — Haefely (1) liefs sich in England ein Verfahren patentiren, aus Bleiglätte und Natronlauge zuerst Bleioxyd-Natron, dann durch Einwirkung von Zinn auf dieses zinn. Natron darzustellen. — Calvert (2) hat seine Ansichten über die Wirkungen der Gallussäure und der Gerbsäure bei dem Färben (3) ausführlicher entwickelt. A. Lindner (4) machte Mittheilungen über die Bereitung der Aloëtinsäure (Aloësäure) und ihre Verwendung in der Wollenfärberei. — W. Tod (5) bestimmte für mehrere Galläpfelsorten, durch Ausziehen der gröblich gepulverten Substanz mit alkoholhaltigem Aether nach Mohr's Verfahren, den Gerbsäuregehalt, aufserdem auch den Feuchtigkeitsgehalt durch Trocknen bei 100°. Er erhielt folgende Resultate:

Galläpfelsorte	Feuchtigkeit	Gerbsäuregehalt der	
		lufttrocknen	getrockn. Subst.
Schwarze Smyrnaer . . .	9,600 pC.	33,750	37,339 pC.
Grüne " . . .	10,500 "	53,750	60,056 "
Weisse " . . .	4,423 "	60,565	63,367 "
Schwarze Aleppo . . .	9,167 "	37,630	41,429 "
Hellgrüne " . . .	8,602 "	48,550	53,124 "
Weisse " . . .	9,091 "	59,360	65,303 "
Krongallen aus Morea . .	8,500 "	29,205	31,913 "
Puglieser . . .	6,000 "	40,001	42,564 "
Istrianer . . .	8,000 "	38,020	41,326 "

Die so dargestellte Gerbsäure enthielt ungefähr 1 pC. Asche; die Asche der aus weissen Smyrnaer Galläpfeln dargestellten Gerbsäure enthielt 13,4 pC. Kalk und 21,3 pC. Phosphorsäure.

- (1) Chem. Gaz. 1855, 59; aus d. London Journ. of Arts, Januar 1855, 12 in Dingl. pol. J. CXXXV, 216; J. pr. Chem. LXV, 122. Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1058. — (2) Aus d. Edinb. New Phil. Journ., April 1855, 265 in Dingl. pol. J. CXXXVI, 221; J. pharm. [3] XXX, 31. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1854, 802. — (4) Dingl. pol. J. CXXXV, 312. — (5) Arch. Pharm. [2] LXXXIV, 9; Pharm. Centr. 1855, 756.

# Mineralogie.

---

Ch. Sainte-Claire Deville (1) hat gesucht, eine Allgemei-  
ne  
Classifica-  
tion. Eintheilung der Mineralien aufzustellen, in welcher die Oberabtheilungen auf den allgemeinen Character der chemischen Zusammensetzung (die Art der Säure in salzartigen Verbindungen z. B.), die Unterabtheilungen auf die physikalischen Eigenschaften und namentlich die Analogieen bezüglich der Form sich stützen. Wir müssen auf seine Mittheilung und die sie begleitende Tabelle verweisen.

Ueber Winkelmessung an Mineralien vgl. S. 14; über Kobell's Stauroscop als ein Hilfsmittel, die Krystallform Bestimmung  
der Krystall-  
form. von Mineralien zu bestimmen, S. 139 ff.

Kokscharow hat sein ausgezeichnetes Werk »Materialien zur Mineralogie Rußlands«, aus dessen früheren Lieferungen bereits in den vorhergehenden Jahresberichten so viele Resultate mitgetheilt wurden, fortgesetzt, und darin die von Anderen bezüglich russischer Mineralien erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt und seine eigenen krystallographischen Forschungen niedergelegt. Das im Jahre 1855 Erschienene (2) enthält Angaben über Glimmer, Tschew-

(1) Compt. rend. XL, 177; Instit. 1855, 36. — (2) Materialien zur Mineralogie Rußlands II, Lieferungen 13 bis 15.



kinit, Nephelin, Antimonglanz, Pyrophyllit, Tellursilber und Tellurblei, und Nachträge zu dem früher über Bleivitriol, Apatit und Vesuvian Mitgetheilten. Dem Plan dieses Berichtes entsprechend, können wir hier nur die wesentlichsten neuen Resultate an den betreffenden Orten hervorheben.

Polymerer  
Isomorphismus.

Scheerer (1) hat weitere Beiträge zur näheren Kenntniss des polymeren Isomorphismus mitgetheilt, im Anschluss an seine früheren Mittheilungen (2) darüber, dass 3 HO ohne Formänderung 1 MgO und 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ebenso 2 SiO<sub>2</sub> vertreten können. Er findet jetzt neue Anhaltspunkte zur Beibehaltung seiner Ansicht in der Untersuchung von Epidoten und von Vesuvianen (vgl. bei diesen).

Einschlüsse  
und Verwachsungen.

Söchting (3) hat seine Mittheilungen über Einschlüsse und Verwachsungen von Mineralien fortgesetzt.

Metalloide.  
Diamant.

Dufrénoy (4) hat einen, ihm von Halphen mitgetheilten, Diamant von beträchtlicher Grösse beschrieben, welcher im Allgemeinen rhombendodecaëdrische Form zeigt, 52,275 Grm. oder 254,5 Karat wiegt und nach Halphen das spec. Gew. 3,529 bei 15° hat. Dieser Stein, aus dem District Bogagem in Brasilien stammend (5), ist der grösste unter den Diamanten, die bis jetzt aus Brasilien nach Europa gekommen sind; er ist als der *Südstern* bezeichnet worden.

Graphit.

Nordenskiöld (6) untersuchte den (nur 1,8 pC. unverbrennliche Bestandtheile enthaltenden) Graphit von Ersby und Storgård im Kirchspiele Pargas in Finnland, und kam zu dem Schlufs, dieses bisher als hexagonal

(1) Pogg. Ann. XCV, 497. 615. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1147; f. 1850, 29; f. 1851, 19. 752; f. 1852, 365. 378. 400. Eine Zusammenstellung der früheren und der neueren Resultate findet sich im J. pr. Chem. LXVIII, 819. — (3) Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften IV, 1; V, 288; VI, 361. Vgl. Jahresber. f. 1854, 805. — (4) Compt. rend. XL, 8; Instit. 1855, 2; Pogg. Ann. XCIV, 475; Pharm. Centr. 1855, 97. — (5) Er ist vielleicht identisch mit dem im Jahresber. f. 1853, 774 erwähnten. — (6) Pogg. Ann. XCVI, 110.

Graphit.

betrachtete (1) Mineral sei monoklinometrisch. Die hauptsächlichsten Flächen wären  $\infty P \infty . (\infty P \infty) . - P . (- P 2)$  (der Krystall ist so gestellt, daß die dem deutlichen Durchgang entsprechende und früher als basisch betrachtete Fläche als  $\infty P \infty$  gedeutet ist). Es ist nach Nordenskiöld die Neigung der schiefstehenden Axen  $= 88^{\circ} 20'$ , das Verhältniß der Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe  $= 1 : 0,7069 : 0,5089$ ;  $\infty P \infty : (- P 2) = 106^{\circ} 21'$ ,  $(- P 2) : (- P 2)$  im klinodiagonalen Hauptschnitt  $= 122^{\circ} 24'$ . Gewöhnlich sind die Krystalle so ausgebildet, daß  $(- P 2)$  als niedriges Prisma auftritt, dessen schärfere Kanten durch  $(\infty P \infty)$  abgestumpft sind und an dessen Enden die (sonst gewöhnlich als Basis betrachtete) Fläche  $\infty P \infty$  auftritt.

Ueber das spec. Gew. des reinen Graphits vgl. S. 296.

Metalle.  
Platin.

Gueymard (2) hat seine Mittheilungen über das Vorkommen und die Verbreitung des Platins in den Alpen fortgesetzt.

Claus (3) untersuchte, nach dem S. 814 angegebenen Verfahren, I ein Platinerz von den goroblagodat'schen Werken am Ural, II ein amerikanisches Erz, III Osmium-Iridium in glänzenden sechsseitigen Tafeln (der Fundort ist nicht angegeben). Für die letztere Analyse war das Osmium-Iridium mit Salpeter und Kali im Silbertiegel aufgeschlossen, und das Osmium ist aus dem Verlust bestimmt; in den ersteren Analysen bedeutet X in Königswasser Unlösliches. — M. Böcking (4) untersuchte Platinerz von Borneo (IV), und zwar sorgfältig ausgelesene Platin-körnchen (das rohe Erz war ein Gemenge von kleinen, meist abgerundeten Platinkörnern mit Körnchen von Osmium-Iridium, Gold, Chromeisen, Magneteisen und sehr geringen

Platinerz.  
Osmium - Iri-  
dium.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 806. — (2) Compt. rend. XL, 1274; im Ansz. Instit. 1855, 212. Vgl. Jahresber. f. 1852, 831; f. 1854, 807. — (3) In der S. 423 angef. Schrift, 60. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 243; J. pr. Chem. LXVII, 207; Chem. Centr. 1856, 126.

Mengen eines gelblichen, eines fast rubinrothen und eines farblosen, sehr harten Minerals).

	Pt	Rh	Pd	Os	Ir	Ba	Au	Fe	Cu	CaO	X	Summe
I)	85,97	0,96	0,75	0,54	0,98	—	—	6,54	0,86	0,50	1,60	98,70
II)	81,02	1,98	0,93	0,95	0,98	—	—	7,91	0,61	Spur	4,40	98,78
III)	10,08	1,51	Spur	27,32	55,24	5,85	—	Spur	Spur	—	—	100,00
IV)	82,60	—	—	0,80	0,66	—	0,20	10,87	0,18	—	3,80 <sup>*)</sup>	98,36

<sup>\*)</sup> Osmium - Iridium.

Blei.

Körner von Gediegen-Blei wurden auf mehreren Goldseifen am Ural, vorzüglich auf denen von Jekaterinburg, gefunden (1), und ähnliches Vorkommenspäter im nordöstlichen Theile des Altai'schen Bergwerksbezirkes und in der zu den Belsiner goldführenden Sandbergen gehörenden Goldseife Tomilonskaja beobachtet.

Nöggerath (2) hat, nach den ihm von Majerus mitgetheilten Nachrichten und Handstücken, über das Vorkommen des Gediegen-Bleis von Zomelahuacan im Staate Veracruz berichtet. Das Blei kommt hier in ziemlich feinkörnigem und feinschuppigem Gemenge mit Bleiglanz und Bleiglätte (seltener zugleich mit Weissbleierz) vor, in sehr ungleichem Grade des Auftretens, manchmal in 1 bis 2 Linien dicken Schnüren oder Plättchen gleichsam als Ausfüllung dünner Spalten; es ist an der Oberfläche schwarz angelaufen. Der Erzgang, in welchem das Blei-haltige Gemenge gefunden wird, setzt in metamorphischem weissem körnigem Kalkstein auf. Nach dem ganzen Vorkommen ist nicht anzunehmen, daß bei der Bildung dieses Gemenges Einflüsse von Feuer von der Oberfläche ausgeübt haben. — Nöggerath hat mit dieser Mittheilung eine Zusammenstellung der früheren Angaben über das Vorkommen von Gediegen-Blei verbunden.

Aluminium?

Stocker (3) hat glimmerartige Blättchen aus einer

(1) Nach d. Russischen Berg-Journal in Hingenau's Österreich. Zeitschr. 1854, Nr. 52, 418, und daraus in Jahrb. Miner. 1855, 837. —

(2) Zeitschr. d. deutschen geol. Gesellsch. VI, 674; Jahrb. Miner. 1856, 40.

— (3) Compt. rend. XLI, 412; J. pr. Chem. LXVI, 470.

Thonformation bei Saint-Austel in Cornwallis für Gediengen-Aluminium gehalten.

Genth (1) untersuchte I Tetradymit von der Telluride; Arsenide; Tetradymit. grube, Fluvanna-County in Virginien, welcher breitblättrig in zersetztem Glimmerschiefer vorkommt und nach Genth die Varietät ist, für welche C. Fisher (2) einen beträchtlichen Selengehalt angegeben hatte; und II einen mit Quarz und Gold zusammen vorkommenden Tetradymit, wahrscheinlich von demselben Fundort, vielleicht aber auch von der Whitehall-Grube, Spotsylvania-County in Virginien. Er fand in :

	Bi	Te	Se	S	Summe
I)	{ 58,07	48,19	Spur	—	101,26
	{ 58,78	47,07	Spur	—	100,85
	{ 51,56	49,79	Spur	—	101,35
II)	?	46,10	—	0,87	

in naher Uebereinstimmung mit der Formel  $\text{BiTe}_3$ , in welcher ein Theil des Tellurs durch Schwefel ersetzt sein kann (3).

A. Vogel d. j. (4) untersuchte den im Quarz des Arsenikkies. Hühner-Kobels bei Zwiesel derb vorkommenden Arsenikkies (spec. Gew. 6,21) und fand darin

7,44 S; 54,70 As; 35,20 Fe; Spur von Cu (Summe 97,34).

Er nimmt dafür die schon von Jordan (5) für einen Arsenikkies von der Grube Felicitas zu Andreasberg vorgeschlagene Formel  $\text{FeS} + \text{Fe}_2\text{As}_3$  an, und betrachtet den Arsenikkies mit dieser Mischung als eine von dem gewöhnlichen verschiedene Species.

Kenngott (6) fand auf regulär krystallisirtem Silber-Sulfuride. Silberglanz. Acanthit. glanz von Joachimsthal auch rhombische Formen (im Wesentlichen die hexagonal aussehende Combination  $P \cdot m \bar{P} \infty$ ,

(1) Sill. Am. J. [2] XIX, 15; J. pr. Chem. LXIV, 466; Pharm. Centr. 1855, 888. — (2) Jahresber. f. 1849, 718. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1852, 838; f. 1858, 777. — (4) Jahrb. Miner. 1855, 674. — (5) J. pr. Chem. X, 486. — (6) Wien. Acad. Ber. XV, 288; Pogg. Ann. XCV, 462.

**Acanthit.** wo  $m > 1$ ; Neigungswinkel der kürzeren Endkanten von P im Endeck =  $50^\circ$  ungefähr, der längeren Endkanten daselbst =  $65^\circ$ . Die rhombischen Krystalle sind eisenschwarz, metallglänzend, undurchsichtig, von Härte 2,5 und darunter, milde und geschmeidig, von unebenem Bruch, ohne wahrnehmbare Spaltbarkeit, von spec. Gew. 7,31 bis 7,36; sie zeigten vor dem Löthrohr dasselbe Verhalten wie Silberglanz, und Kennigott betrachtet sie als rhombisches Schwefelsilber und benennt sie als Acanthit.

**Zinnober.**  
(Korallen-  
era.)

Plattner (1) beschrieb ein eigenthümliches Korallen-  
erz von Idria, welches theils aus einer krystallinischen,  
einzelne Parthieen mit sternförmigem Bruche einschließenden  
Masse, theils aus Korallen von  $\frac{1}{2}$  bis  $1\frac{1}{2}$  Zoll im Durch-  
messer mit krummschaligem Bruche besteht. Es ist grau-  
lichtschwarz, von 2,67 (?) spec. Gew. und Härte 8 (?); es  
besteht hauptsächlich aus kohlen. Kalk und kohlena.  
Magnesia, hält gegen 17 pC. eisenoxydulreichen fein zer-  
theilten Kieselthon, so wie kohlige Theile (aber kein Idrialin),  
und nur sehr wenig Schwefelquecksilber eingemengt.

**Zinkblende.**

In sehr schön krystallisirter, dunkelbrauner bis schwarzer  
Zinkblende von der Wheatley-Grube, Chester-County in  
Pennsylvanien, fand J. L. Smith (2):

33,82 S; 64,39 Zn; 0,98 Cd; 0,32 Cu; 0,78 Pb (Summe 100,29).

**Mangan-  
blende.**

Ueber das Vorkommen von Manganblende (MnS) als  
Hohofenproduct hat Hausmann (3) Mittheilungen ge-  
macht. Die Manganblende zeigt sich hier in kleinen Kry-  
stallen O, manchmal mit  $\infty O \infty$ , ist in frischem Zustand  
eisenschwarz und unvollkommen metallglänzend, giebt  
schmutzig-dunkelgrauen Strich, wird vom Magnet ange-  
zogen.

**Schwefelkies.**

Ph. Schwarzenberg (4) fand bei der Untersuchung

(1) Aus d. Berg- und Hüttenm. Zeitung 1854, 322 in Jahrb. Miner.  
1856, 196. — (2) Sill. Am. J. [2] XX, 250; J. pr. Chem. LXVI, 438.  
— (3) Nachrichten v. d. Univ. u. d. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen,  
Nov. 1855; Instit. 1856, 102. -- (4) In der S. 341 angef. Schrift, 22.

von Schwefelkiesen, die in den Hornblendegesteinen der <sup>Schwefelkies</sup> Walliser Hochalpen vorkommen, in mehreren etwa  $\frac{1}{2}$  pC. Kobalt, und kein Nickel, in den in den Dioriten Deutschlands vorkommenden Schwefelkiesen aber häufig Nickel.

A. Vogel d. j. (1) fand in Wasserkies aus dem Oxford- <sup>Wasserkies.</sup> Thon bei Hannover 52,7 pC. Schwefel und 46,9 Eisen.

An den haar- und nadelförmigen Krystallen des Nickel- <sup>Nickelkies. (Haarkies.)</sup> kieses von Joachimsthal beobachtete Kenngott (2) die beiden hexagonalen Prismen  $\infty P$  und  $\infty P 2$ , das eine (nach der Verschiedenheit des Glanzes der Flächen) hemiädrisch als zwei trigonale Prismen auftretend. Endflächen waren nicht zu bemerken. Einige Haarkieskrystalle trugen an den Enden äußerst kleine grüne Rhomboëder von  $105^{\circ}15'$  Endkantenwinkel, von welchen es unentschieden blieb ob sie durch Nickelcarbonat gefärbter Kalkspath seien, andere kleine Quarzkrystalle. — Die beiden hexagonalen Prismen beobachtete er später (3) auch an Nickelkies von Saarbrücken.

Kupferkies kommt nach J. L. Smith (4) auf der <sup>Kupferkies.</sup> Wheatley-Grube, Chester County in Pennsylvanien, schön krystallisirt in Pyramiden und Tetraëdern vor; er ergab :

86,10 S; 32,85 Cu; 29,98 Fe; 0,35 Pb (Summe 99,28).

Genth (5) beschreibt ein dem Kupferkies ähnliches aber etwas bleicheres derbes, anscheinend homogenes Mineral von Barnhardt's Farm, Cabarrus-County in Nordcarolina, als ein vielleicht neues Mineral. Zwei Analysen, I von W. J. Taylor und II von C. Froebel ausgeführt, ergaben :

	Cu	Fe	S	Summe
I)	40,2	28,4	32,9	101,5
II)	40,5	28,3	31,1	99,9

(1) Jahrb. Miner. 1855, 676. — (2) Aus dessen miner. Notizen XIV in Jahrb. Miner. 1856, 438. — (3) Wien. Acad. Ber. XVI, 155. — (4) Sill. Am. J. [2] XX, 249; J. pr. Chem. LXVI, 435. — (5) Sill. Am. J. [2] XIX, 18; J. pr. Chem. LXIV, 469; Pharm. Centr. 1855, 389.

Genth macht nur noch darauf aufmerksam, daß sich diese Zusammensetzung durch die Formel  $(2\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{S}_3) + (\text{CuS} + 2\text{FeS})$  ausdrücken lasse.

Barnhardt.

Als Barnhardtit bezeichnet Genth (1) ein mit anderen Kupfererzen auf Barnhardt's Land (I) und bei Pioneer-Mills (II) in Cabarrus-County, auch an einigen anderen Orten in Nordcarolina vorkommendes Mineral, welches derbe Massen ohne Spaltungsrichtungen bildet, die Härte 3,5 und das spec. Gew. 4,521 besitzt, metallglänzend, bisweilen matt ist, bronzegelbe Farbe und grauschwarzen Strich hat, undurchsichtig ist, muschligen unebenen Bruch zeigt, spröde ist, und namentlich bei Einwirkung von Feuchtigkeit bald tombakbraun oder röthlich anläuft. Die Analysen (I von W. J. Taylor, IIa von Genth, b von P. Keyser, c von C. A. Kurlbaum ausgeführt) ergaben :

	Cu	Fe	S	Ag	Summe
I	47,61	22,23	29,40	Spur	99,24
II {a	46,69	22,41	29,76	—	98,86
b	48,40	21,08	30,50	—	99,98
c	47,86	?	?	—	

Genth berechnet dafür die Formel  $2\text{Cu}_3\text{S} + \text{Fe}_2\text{S}_3$ , welche zwischen der des Kupferkieses  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{S}_3$  und der des Buntkupfererzes  $3\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{S}_3$  steht.

Buntkupfer-  
erz.

M. Böcking (2) untersuchte Buntkupfererz von Coquimbo in Chili, grofse derbe Massen, die auf frischem Bruch eine lichte Tombakfarbe zeigen aber rasch violett und stahlblau anlaufen. Bei der Lösung des Erzes in Königswasser blieben bis zu 12 pC. schwarzen Turmalins, welcher eingewachsen war, zurück; nach Abzug dieser Beimengung ergab die Analyse 60,80 pC. Kupfer, 13,67 Eisen und 25,46 Schwefel (Summe 99,93). Wenn, Plattner's Ansicht gemäß, das reine Buntkupfererz  $3\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{S}_3$

(1) Sill. Am. J. [2] XIX, 17; J. pr. Chem. LXIV, 468; Pharm. Centr. 1855, 888. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 244; J. pr. Chem. LXVII, 207; Chem. Centr. 1856, 126.

ist, so zeigt sich auch das Erz von Coquimbo, wie das derbe Erz mehrerer anderer Localitäten, als mit Kupferglanz oder Kupferkies oder beiden gemengt. Einen der Plattner'schen Formel entsprechenden Schwefelgehalt (27,99 pC.) ergab künstlich dargestelltes Buntkupfererz, erhalten durch Zusammenschmelzen von 36 Grm. reinem Kupfer und 10,5 Grm. reinem Eisen mit einem Ueberschuss von Schwefel unter einer Decke von Kochsalz bei Kupferschmelzhitze; der wohlgeflossene spröde Regulus sah im Bruche ganz wie Buntkupfererz aus, und lief an feuchter Luft eben so rasch mit eben solchen Farben an.

Für das Kupferwismuth Erz von Wittichen hatte R. Schneider (1), der es mit metallischem Wismuth durchwachsen fand, die Formel  $3\text{Cu}_2\text{S} + \text{BiS}_3 + x\text{Bi}$  aufgestellt, während R. Schenck nach seiner Analyse (2) dafür die Formel  $2\text{Cu}_2\text{S} + \text{BiS}_3$  gegeben hatte. Auf Weltzien's Veranlassung hat E. Tobler (3) das von Schenck analysirte Mineral nochmals untersucht. Das in Salzsäure nur theilweise sich lösende Mineral ergab:

	Bi	Cu	Fe	S	Summe
im lös. Theil . . .	49,12	80,70	1,64	16,00	97,46
im unlös. Theil . . .	0,53	0,86	1,27	1,26	3,92
zusammen . . .	49,65	81,56	2,91	17,26	101,38

Für die gefundenen Resultate paßt am besten die Formel  $10\text{Cu}_2\text{S}, 2\text{FeS} + 5\text{BiS}_3$ . Tobler glaubt indess einfacher die Zusammensetzung dieses Minerals durch  $2\text{Cu}_2\text{S} + \text{BiS}_3$  ausdrücken zu können (wo  $\text{Cu}_2\text{S}$  durch  $\text{FeS}$  theilweise vertreten wäre); zu derselben Formel war auch schon Schneider gekommen, welcher sie aber für unwahrscheinlich hielt, da  $\text{BiS}_3$  im Mineralreich noch nicht nachgewiesen ist.

(1) Jahresber. f. 1854, 812. — (2) Jahresber. f. 1854, 813. —

(3) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 207; J. pr. Chem. LXVII, 205; Chem. Centr. 1856, 21.



Fahlerz.

G. vom Rath (1) untersuchte ein quecksilberreiches Fahlerz von Kotterbach (nahe bei Poratsch) in Oberungarn (2). Die Form des untersuchten Krystalls war un deutlich tetraëdrisch, die Farbe licht stahlgrau, der Glanz metallisch, der Bruch uneben, milde, das spec. Gewicht des von Höhlungen durchzogenen Stücks (die theils mit einem schwarzen Anflug, theils mit Kupferkies überkleidet waren) 5,07, das des Pulvers 5,356. Bei dem Erhitzen im Kölbchen sublimirte alles Quecksilber als schwarzes Schwefelquecksilber. Drei Analysen ergaben (die eingeklammerten Zahlen sind aus einer anderen Analyse herübergenommen) :

	S	Cu	Pb	Zn	Fe	Hg	Sb	Bi	As	Summe
I)	22,54	85,42	(0,21)	0,64	0,80	17,27	18,56	0,96	3,18	99,58
II)	22,11	84,83	0,21	0,75	0,99	(17,27)	19,54	0,66	3,13	99,51
III)	22,94	85,76	(0,21)	0,67	0,81	(17,27)	19,93	(0,96)	2,50	101,05

Die Summen der Mengen Schwefel, welche sich für Cu als  $\text{Cu}_2\text{S}$ , für Pb, Zn, Fe, Hg als Einfach- und für Sb, Bi und As als Dreifach-Schwefelmetalle berechnen, sind bei allen Analysen etwas kleiner, als die direct gefundenen Mengen Schwefel; was auch H. Rose bei seinen Fahlerz-Untersuchungen gefunden hatte. Der Schwefelgehalt von  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{FeS}$  und  $\text{HgS}$  verhält sich zu dem von  $\text{SbS}_3$ ,  $\text{BiS}_3$  und  $\text{AsS}_3$  in den drei Analysen nahezu wie 4 : 3, der Schwefelgehalt von  $\text{Cu}_2\text{S}$  zu dem von  $\text{PbS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{FeS}$  und  $\text{HgS}$  wie 2,4 bis 2,6 zu 1.

Wittstein (3) fand in einem Fahlerz aus Cornwallis (grauschwarzen Stückchen, die ein ebenso gefärbtes Pulver gaben; von 4,730 spec. Gew.) :

S	Cu	Sb	Fe	As	Ag	Zn	Summe
25,64	89,18	23,66	6,99	4,40	Spur		99,87,

wonach er dafür die Formel  $10\text{Cu}_3\text{S} + 4\text{FeS} + 3\text{SbS}_3 + \text{AsS}_3$  aufstellt.

(1) Pogg. Ann. XCVI, 322; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1855, 547; J. pr. Chem. LXVI, 245 u. 479; Pharm. Centr. 1855, 760; Instit. 1856, 108. — (2) Analysen quecksilberhaltiger Fahlerze vgl. Jahresber. f. 1849, 725; f. 1852, 845. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 72.

Seiner früheren Angabe (1) über das Vorkommen von (in diesem Lande sehr seltenen) fahlerzartigen Mineralien in Nordamerika fügt Genth (2) noch hinzu, daß Fahlerz, gewöhnlich derb (ein unvollkommener Krystall schien  $\frac{O}{2} \cdot \frac{2 O 2}{2} \cdot \infty O$

Fahlers.

zu sein), bei Luderick's Farm, Cabarrus-Country in Nord-Carolina, vorkommt und auch körniges, eisenschwarzes bis bleigraues, sprödes Fahlerz bei Eldridge's Gold-Mine, Buckingham-Country in Virginien; für letzteres gab eine vorläufige, von W. J. Taylor ausgeführte Analyse:

Cu	Ag	Au	Zn	Fe	Sb	As	S	Quarz
40,64	0,42	Spur	8,39	4,24	5,10	16,99	28,48	1,24.

Brongniardit (3) krystallisirt nach Saemann (4) in Combinationen  $O \cdot \infty O$ .

Brongniardit.

Damour (5) hatte ein regulär ( $\infty O \cdot 2 O 2$ ) krystallisirendes Mineral aus dem Binnenthal (6) in Wallis als *Dufrénoysit* bezeichnet und dafür die Zusammensetzung  $2 PbS, AsS_3$  gefunden. Sartorius von Waltershausen (7) fand in dem Dolomit des Binnenthals mehrere ähnliche Sulfuride zusammen vorkommend, unter welchen er einem regulär ( $\infty O \cdot 2 O 2$ ) krystallisirten, in den einzelnen Krystallen selten die Gröfse einer Erbse erreichenden, tief-stahlgrauen bis eisenschwarzen Mineral von 4,35 bis 4,69 spec. Gew. die Benennung *Dufrénoysit* läßt; aber eine gemeinsam mit Uhrlaub ausgeführte Analyse dieses

Dufrénoysit.  
Arsenomein.  
Skleroklas.

(1) Jahresber. f. 1853, 785. — (2) Sill. Am. J. [2] XIX, 18; J. pr. Chem. LXIV, 469; Pharm. Centr. 1855, 389; Jahrb. Miner. 1856, 36. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1849, 726; f. 1854, 814. — (4) Sill. Am. J. [2] XIX, 357. — (5) Ann. ch. phys. [3] XIV, 379; Berzelius' Jahresber. XXV, 323. — (6) Jahresber. f. 1854, 814. — (7) Pogg. Ann. XCIV, 117; J. pr. Chem. LXIV, 444. Heusser (Pogg. Ann. XCIV, 334) erinnert, daß er schon früher (in den Mittheil. der Züricher naturforsch. Gesellsch. v. 1854) auf das Vorkommen eines rhombisch krystallisirenden grauen Schwefelmetalls neben dem regulär krystallisirenden *Dufrénoysit* im Dolomit des Binnenthales aufmerksam gemacht hat, und benennt das erstere als *Binnit*.

Dufrenoyzit.  
Arsenomelan.  
Skleroklas.

Minerals ergab (a im Ganzen, b nach Abzug des Eisens als  $\text{FeS}_2$  auf 100 berechnet) :

	S	As	Ag	Pb	Cu	Fe	Summe
a	27,546	80,059	1,229	2,749	37,746	0,824	100,153
b	27,039	80,552	1,249	2,794	38,366	—	100,000,

wonach Sartorius die unwahrscheinliche Formel  $\text{R}_2\text{S}$ ,  $\text{AsS}_2 + \text{RS}$  aufstellt. — Mit diesem Mineral kommen sehr spröde, bald zinnweisse bis hell-bleigraue, bald stahlgraue bis eisenschwarze, nadelförmige, netzartig aggregirte rhombische Krystalle vor ( $\infty \bar{P} \infty \cdot \infty \bar{P} \infty \cdot \infty P \cdot \bar{P} \infty \cdot \bar{P} \infty \cdot 0 P$ ;  $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty$  oben =  $115^\circ 16'$ ,  $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty = 134^\circ 59'$ ). Es wurde gefunden I für einen hellblaugrauen Krystall von spec. Gew. 5,393, II für eine Probe von 5,405 und III für eine Probe von 5,469 spec. Gew. :

	S	As	Pb	Ag	Fe	Summe
I)	25,910	28,556	44,564	0,424	0,448	99,902
II)	24,658	25,740	47,586	0,988	—	98,922
III)	23,949	26,458	49,657	0,629	—	100,693.

Sartorius glaubt sich berechtigt, diese rhombischen Mineralien als Mischungen von zwei Specien nach verschiedenen Verhältnissen betrachten und letztere als isomorph betrachteten Bestandtheile durch Rechnung construiren zu dürfen; er hält jene Mineralien für Mischungen einer als *Arsenomelan* bezeichneten Species  $\text{PbS}$ ,  $\text{AsS}_2$ , und einer als *Skleroklas* bezeichneten Species  $2 \text{PbS}$ ,  $\text{AsS}_2$  (die letztere Zusammensetzung hatte Damour seinem Dufrenoyzit beigelegt). Er knüpft hieran weitere Betrachtungen über die Existenz des s. g. Gruppenisomorphismus (des Zusammenkrystallisirens gleichgeformter, ungleich constituirter, wenn nöthig hypothetischer Bestandtheile, vermittelt welcher Annahme allerdings jede Analyse sich mit einer Rechnung in Einklang bringen lassen dürfte), und einige Bemerkungen über die molekulare Zusammensetzung der natürlich vorkommenden Schwefelsalze.

Nach Sartorius von Waltershausen (1) zeigt das Federerz von Andreasberg bei schwacher Vergrößerung, manchmal schon bei unbewaffnetem Auge, die rhombische Combination  $\infty \bar{P} \infty \cdot \infty \bar{P} \infty \cdot P$ , und ist der Neigungswinkel  $P : P$  in den längeren Endkanten ungefähr =  $165^{\circ}40'$ . Heteromorphit.  
(Federerz.)

Kenngott (2) beschrieb die an Plagionit von Wolfenberg am Harz beobachteten Combinationen —  $2P \cdot OP \cdot \infty P \infty$  und —  $2P \cdot OP$ . Plagionit.

Dauber (3) beobachtete an hyacinthrothen (in Begleitung von Albit und Quarz vorkommenden) Anataskrystallen von Tremadoc in Wales die neuen Formen  $\frac{1}{2}P$  und  $\frac{1}{2}P \infty$ ; die ersteren Flächen sind stark horizontal gestreift, die letzteren gaben in den Endkanten die Neigung  $159^{\circ}58'$ . Für  $P : P$  in den Endkanten gaben Messungen an einem ausgezeichneten Krystall vom Dauphiné im Mittel  $97^{\circ}51'$ , an Krystallen vom Gotthard  $98^{\circ}4'$  bis  $97^{\circ}37'$ ; Dauber nimmt für diesen Winkel als wahrscheinlichsten Werth  $97^{\circ}51'$  an, woraus sich das Axenverhältniß  $0,56228 : 1$  berechnet (4). An Krystallen von Tavistock in Devonshire beobachtete Dauber auch eine neue Pyramide  $\frac{1}{2}P$  mit  $P \cdot OP \cdot \infty P$  combinirt. Wasserfreie  
Oxyde.  
Anatas.

Dauber (5) fand an Hausmannit von Ilmenau im Mittel mehrerer Bestimmungen  $P : P$  in den Endkanten =  $105^{\circ}51'$  (also in den Seitenkanten =  $116^{\circ}59'$ ; Verhältniß der Nebenaxen zur Hauptaxe =  $0,8669 : 1$ ),  $\frac{1}{2}P : \frac{1}{2}P$  daselbst =  $140^{\circ}31'$ . Hausmannit.

Kenngott (6) beobachtete an Hausmannit von Ilmenau eine Verwachsung von 3 Individuen  $P \cdot \frac{1}{2}P$  mit rechtwinkelig gestellten Hauptaxen und gemeinsamem Mittel-

(1) Pogg. Ann. XCIV, 126 f. — (2) Wien. Acad. Ber. XV, 236. Weitere Bemerkungen über Plagionit vgl. Wien. Acad. Ber. XVI, 160. — (3) Pogg. Ann. XCIV, 407. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1853, 788. — (5) Pogg. Ann. XCIV, 406. — (6) Wien. Acad. Ber. XV, 234.

punkt; der Drilling gleicht auf den ersten Anblick einer regulären Combination  $O . m O m$ .

**Bleiglätte.**

Die, zusammen mit Bleiglanz und Gediegen-Blei (vgl. S. 906), zu Zomelahuacan im Staate Veracruz vorkommende Bleiglätte ist nach Nöggerath (1) etwas blättrig, wachs- und röthlichgelb bis fast morgenroth, letzteres vorzüglich da wo sie das Gediegen-Blei bedeckt, und hier ist sie auch stark durchscheinend, dabei fettartig glänzend. Im Striche wird sie lichter gefärbt, und Kalkspath ritzt sie. — Nöggerath hat auch die früheren Angaben über das Vorkommen von natürlicher Bleiglätte und Mennige zusammengestellt.

**Ilmenit.**

T. S. Hunt (2) untersuchte Ilmenit, welcher in dem Kirchspiel Château Richer bei Quebec in Feldspathgestein vorkommt, eisenschwarz, halb-metallischglänzend, nicht magnetisch ist, die Härte 6 und das spec. Gew. 4,65 bis 4,68 hat. Derselbe ergab :

89,86  $TiO_2$ ; 56,64  $Fe_2O_3$ ; 1,44  $MgO$ ; 4,90 Quarz u. a. Unlös. (Summe 102,84) und Hunt bemerkt, dafs ein grofser Theil des Eisens darin als Oxydul enthalten sei.

**Magneteisen.**

Scheerer (3) hat Mittheilungen gemacht über die Bildung von krystallisirtem Magneteisen in dem Heerd eines Flammofens bei Freiberg. Die scharf ausgebildeten Krystalle ( $O . \infty O \infty$ ) schlossen manchmal rohsteinähnliche, seltener kupferkiesähnliche Schwefelmetalle (durchschnittlich 22 pC.) als rundlichen Kern ein. Scheerer erinnert an die einen Kern von Kupferkies einschließenden Magneteisenkrystalle von Fahlun und ähnliche Vorkommnisse bei Traversella.

**Franklinit.**

G. J. Brush (4) hat in Abich's Berechnung seiner Analyse des Franklinits (5) einige Irrthümer gefunden, und

(1) In der S. 906 angef. Abhandl. — (2) Phil. Mag. [4] IX, 358; J. pr. Chem. LXVI, 153. — (3) Nachrichten v. d. Univ. u. d. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen, 5. März 1855. — (4) Sill. Am. J. [2] XIX, 360. — (5) Pogg. Ann. XXIII, 345.

giebt nach Abich's Daten die berichtigte Zusammen- Franklini.  
setzung :

$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	$\text{ZnO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{MgO, CdO}$	Summe
45,98	20,67	21,29	10,81	0,74	0,40	Spur	99,84.

Glocker (1) beschrieb das Vorkommen von Glasquarz Quarz.  
in Form sehr dünner Röhren und haarförmiger Stengel  
von  $\frac{1}{4}$  bis 1 Zoll Länge in Höhlungen und Spalten von  
Brauneisenstein bei Niemtschitz unweit Walchow in Mähren.

Leydolt (2) hat Untersuchungen über die Structur  
und Zusammensetzung der Quarzkrystalle veröffentlicht. Er  
liefs verdünnte Flufssäure auf Quarzkrystalle oder auf  
Platten, die aus solchen geschnitten waren, einwirken.  
An der Stelle der Pyramiden-Endkanten entstanden hierbei  
neue Flächen, Trapezoëdern und trigonalen; Pyramiden  
angehörend. Auf den Flächen bildeten sich Vertiefungen  
aus. Als allgemeines Resultat seiner Versuche über die  
Einwirkung einer langsam lösenden Flüssigkeit auf einen  
Krystall spricht Leydolt aus, dafs hierbei auf den natür-  
lichen oder künstlich dargestellten Flächen regelmäfsige  
Vertiefungen entstehen, welche ihrer Gestalt und Lage  
nach ganz genau der Krystallreihe entsprechen, in welche  
der mit dem Lösungsmittel behandelte Körper selbst gehört;  
dafs diese Vertiefungen gleich und in einer parallelen Lage  
sind, so weit der angeätzte Krystall ein ganz einfacher  
ist, verschieden gelagert hingegen bei regelmäfsig oder  
unregelmäfsig zusammengesetzten oder verwachsenen Kry-  
stallen; dafs endlich die Gestalten, welche diesen Vertie-  
fungen entsprechen, den kleinsten regelmäfsigen Körpern  
zuzukommen scheinen, aus welchen man den Krystall zu-  
sammengesetzt sich denken kann. Wir müssen hinsichtlich  
der Einzelresultate, welche Leydolt bei dem Anätzen  
senkrecht auf die Axe geschnittener Quarzplatten erhielt  
— namentlich bezüglich der Zusammensetzung der Kry-

(1) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt, VI. Jahrg., 1. Heft, 100. —

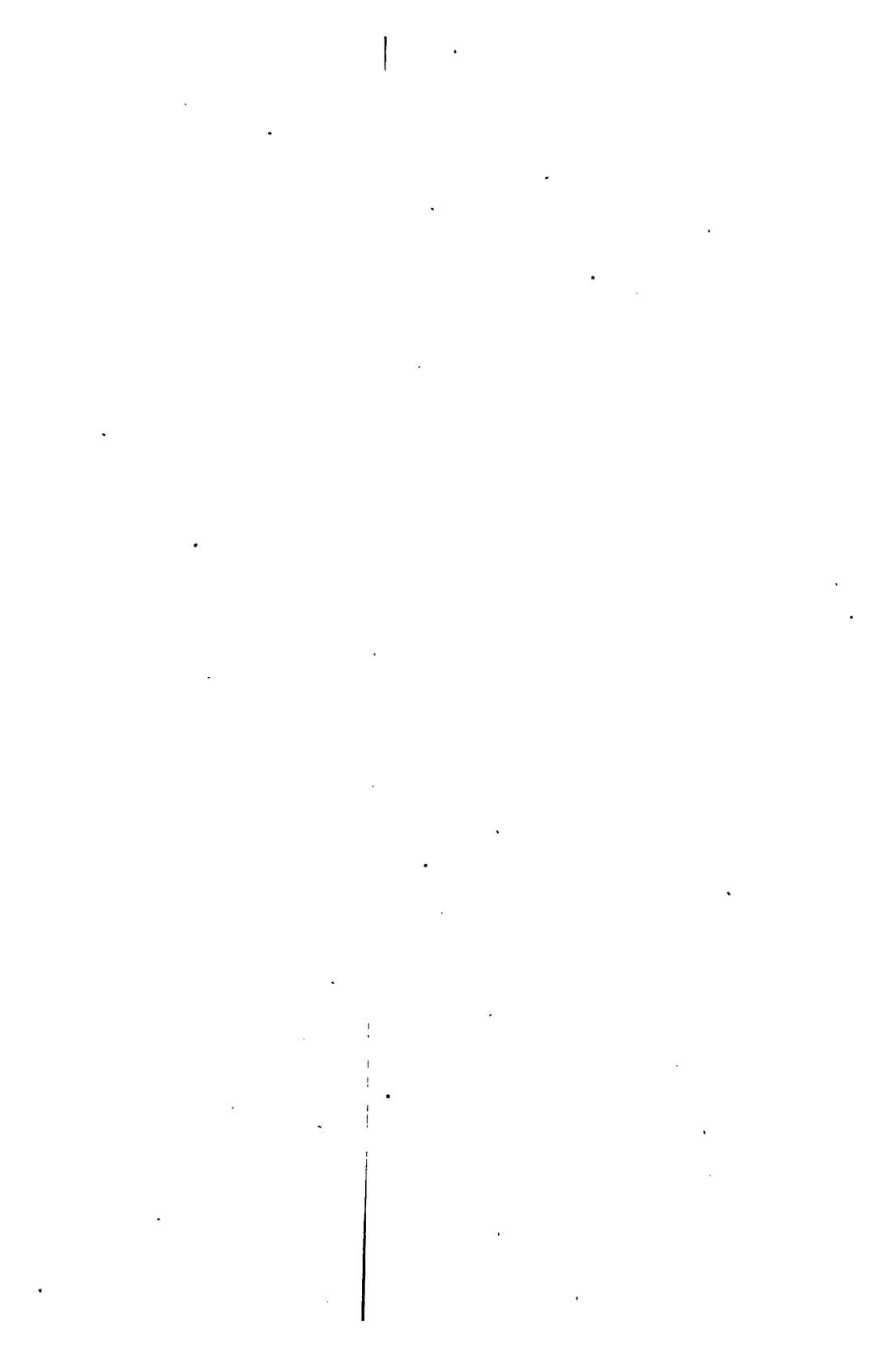
(2) Wien. Acad. Ber. XV, 59.

Quarz. stalle und dafs jeder Quarzkrystall aus einer Verbindung von zwei Hälften der hexagonalen Pyramide entsteht, welche sich durchdringen —, auf die von instructiven Zeichnungen begleitete Abhandlung selbst verweisen.

Kenngott (1) machte Mittheilungen über die trigonalen Trapezoëder des hexagonalen Systems, ihre Ableitung und Bezeichnung, und ihr Vorkommen am Quarz.

Eine an neuen Resultaten reiche und umfassende Monographie über die Krystallisation und innere Structur des Quarzes hat Descloizeaux (2) veröffentlicht. Er hat eine grofse Zahl von Quarzkrystallen von den verschiedensten Fundorten genau untersucht, und viele bisher noch nicht beobachtete Flächen (22 neue + Rhomboëder, 25 neue — Rhomboëder, 33 neue Trapezflächen z. B.) kennen gelehrt. Er bestätigt, dafs der Quarz als rhomboëdrisch-hemiëdrisch aufzufassen sei. Er findet, dafs das Vorkommen von Trapezflächen oben links oder rechts keineswegs stets mit Sicherheit darauf schliesen läfst, in welchem Sinn der Krystall die Polarisationssebene des Lichtes dreht, und dafs, wenn ein solcher Zusammenhang zwischen dem Auftreten jener Flächen und den optischen Eigenschaften auch für zwei oder drei solche Flächen (die gewöhnlichst vorkommenden) sich zeigt, er doch für viele andere Flächen derselben Art nicht stattfindet; sicherer scheint das von G. Rose und Haidinger angegebene Merkmal zu sein, dafs ein Krystall rechts- oder links-drehend ist, je nachdem eine Fläche 2 P 2 rechts oder links von dem Beobachter liegt, welcher eine Fläche + R vor sich hat. Was sonst gefundene neue Flächen betrifft, verweisen wir auf die folgende Zusammenstellung; was die Zwillingbildungen und die Verwachsungen von Quarzkrystallen, und die

(1) Wien. Acad. Ber. XIV, 243; Pogg. Ann. XCIV, 591. — (2) Ann. ch. phys. [8] XLV, 129 bis 316. Anzeige der Resultate Compt. rend. XL, 1019; Instit. 1855, 161; Senarmont's Bericht Compt. rend. XL, 1182; Instit. 1855, 182; Sill. Am. J. [2] XX, 270.





iden.	Ditrigonale Prismen.						
	C. K.: $\infty R$	D	N	Winkel zu anlieg. $\infty R$	D	N	Winkel zu anlieg. $\infty R$
127° 15'	k	$\infty P$	$\frac{1}{2}$	171° 3'	k <sub>5</sub>	$\infty P$	$\frac{1}{2}$ 157° 33'
129 51	k <sub>1</sub>	$\infty P$	$\frac{1}{2}$	169 6	k <sub>6</sub>	$\infty P$	$\frac{1}{2}$ 155 35
142 2	k <sub>2</sub>	$\infty P$	$\frac{1}{2}$	166 6	? k <sub>7</sub>	$\infty P$	$\frac{1}{2}$ 155 49
	k <sub>3</sub>	$\infty P$	$\frac{1}{2}$	163 54	k <sub>8</sub>	$\infty P$	$\frac{1}{2}$ 155 13
	k <sub>4</sub>	$\infty P$	$\frac{1}{2}$	160 54	k <sub>9</sub>	$\infty P$	$\frac{1}{2}$ 153 40
	c	$\infty P$	$\frac{1}{2}$	158 57			

trigonale Trapezoëder aus der Kantenzone von p.

$$(p = R; z = -R; r = \infty R)$$

n unterhalb oder oberhalb der Flächen s erscheinen, d. h. je nachdem sie die Combinations- die Combinationskanten zwischen s und p oder z abstumpfen, sind sie als untere und obere

s der Zone z s r :

ndäres lehen	Winkel zu s	Winkel zu r
ere :		
R <sub>1</sub> <sup>1</sup>	115° 1'	178° 7'
R <sub>1</sub> <sup>1</sup>	115 59	177 9
R <sub>1</sub> <sup>1</sup>	116 57	176 11
R <sub>1</sub> <sup>1</sup> *	118 56	174 12
R <sub>1</sub> <sup>1</sup>	120 58	172 10
R <sub>1</sub> <sup>1</sup> *	125 9	167 59
R <sub>1</sub> <sup>1</sup>	127 43	165 25
R <sub>1</sub> <sup>1</sup> *	131 37	161 31
R <sub>1</sub> <sup>1</sup> *	144 46	148 22
re :		
R <sub>1</sub> <sup>1</sup> *	154° 24'	138° 44'
R <sub>1</sub> <sup>1</sup>	155 8	138 0
R <sub>1</sub> <sup>1</sup>	157 5	136 7
R <sub>1</sub> <sup>1</sup> *	162 37	130 31
R <sub>1</sub> <sup>1</sup> *	167 40	125 28
R <sub>1</sub> <sup>1</sup>	170 29	122 39
R <sub>1</sub> <sup>1</sup>	172 15	120 53
R <sub>1</sub> <sup>1</sup>	173 28	119 40
R <sub>1</sub> <sup>1</sup>	174 21	118 47
R <sub>1</sub> <sup>1</sup> *	175 34	117 34
R <sub>1</sub> <sup>1</sup> *	176 21	116 47
R <sub>1</sub> <sup>1</sup>	177 37	115 31

Trapez-Flächen aus der Zone p s r :

D	Primitives Zeichen	N	Secundäres Zeichen	Winkel zu p	Winkel zu r
Untere :					
N	$\frac{1}{2}$ P	$\frac{1}{2}$	R <sub>1</sub> <sup>1</sup>	149° 28'	143° 40'
N <sub>1</sub>	$\frac{1}{2}$ P	$\frac{1}{2}$	R <sub>1</sub> <sup>1</sup>	146 22	146 46
$\Theta$	$\frac{1}{2}$ P	$\frac{1}{2}$	R <sub>1</sub> <sup>1</sup> *	144 46	148 22
$\pi$	$\frac{1}{2}$ P	$\frac{1}{2}$	R <sub>1</sub> <sup>1</sup>	141 31	151 37
$\varepsilon$	$\frac{1}{2}$ P	$\frac{1}{2}$	R <sub>1</sub> <sup>1</sup>	138 13	154 55
w	$\frac{1}{2}$ P	$\frac{1}{2}$	R <sub>1</sub> <sup>1</sup>	135 35	157 33
q	$\frac{1}{2}$ P	$\frac{1}{2}$	R <sub>1</sub> <sup>1</sup>	133 25	159 43
$\mu$	$\frac{1}{2}$ P	$\frac{1}{2}$	R <sub>1</sub> <sup>1</sup> *	131 37	161 31
?? $\mu_1$	$\frac{1}{2}$ P	$\frac{1}{2}$	R <sub>1</sub> <sup>1</sup>	129 27	163 41
$\mu_2$	$\frac{1}{2}$ P	$\frac{1}{2}$	R <sub>1</sub> <sup>1</sup>	127 7	166 1
$\rho$	$\frac{1}{2}$ P	$\frac{1}{2}$	R <sub>1</sub> <sup>1</sup> *	125 9	167 59
$\lambda$	$\frac{1}{2}$ P	$\frac{1}{2}$	R <sub>1</sub> <sup>1</sup>	122 30	170 38
? $\lambda_1$	$\frac{1}{2}$ P	$\frac{1}{2}$	R <sub>1</sub> <sup>1</sup>	123 39	169 59
n	$\frac{1}{2}$ P	$\frac{1}{2}$	R <sub>1</sub> <sup>1</sup> *	118 56	174 12
n <sub>1</sub>	$\frac{1}{2}$ P	$\frac{1}{2}$	R <sub>1</sub> <sup>1</sup>	116 15	176 53
? n <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$ P	$\frac{1}{2}$	R <sub>1</sub> <sup>1</sup>	115 36	177 34
Obere :					
t <sub>1</sub>	$\frac{1}{2}$ P	$\frac{1}{2}$	R <sub>1</sub> <sup>1</sup> *	154° 24'	138° 44'
t <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$ P	$\frac{1}{2}$	R <sub>1</sub> <sup>1</sup>	158 13	132 55
t <sub>3</sub>	$\frac{1}{2}$ P	$\frac{1}{2}$	R <sub>1</sub> <sup>1</sup> *	162 37	130 31
t <sub>4</sub>	$\frac{1}{2}$ P	$\frac{1}{2}$	R <sub>1</sub> <sup>1</sup> *	167 41	125 27
? t <sub>5</sub>	$\frac{1}{2}$ P	$\frac{1}{2}$	R <sub>1</sub> <sup>1</sup> *	175 34	117 34
t <sub>6</sub>	$\frac{1}{2}$ P	$\frac{1}{2}$	R <sub>1</sub> <sup>1</sup> *	176 21	116 47
t <sub>7</sub>	$\frac{1}{2}$ P	$\frac{1}{2}$	R <sub>1</sub> <sup>1</sup>	177 37	115 31

den gehörende Abstumpungsflächen (oder auch Zuschärfungsflächen) der Polkanten von p :

R <sub>1</sub> <sup>1</sup>	170° 13'	H	P	R <sub>1</sub> <sup>1</sup>	172° 19'
R <sub>1</sub> <sup>1</sup> *	164 58	$\gamma$	P	R <sub>1</sub> <sup>1</sup> *	164 58

Untersuchung der aus solchen Quarzen geschnittenen Platten im polarisirten Licht betrifft, müssen wir ebenso, wie für die Details bezüglich der vorstehend kurz angedeuteten anderen Resultate, auf die für einen gleichmäßiger eingehenden Bericht allzu umfangreiche und durch zahlreiche Figuren erläuterte Abhandlung verweisen.

Descloizeaux hat in seiner Abhandlung die Levy'sche Bezeichnungsweise der Formen adoptirt. Eine Zusammenstellung der Formen, die jetzt für die durch Descloizeaux' Untersuchung so bereicherte Krystallreihe des Quarzes bekannt sind, gab Naumann (1), unter Anwendung seiner Bezeichnungsweise und zugleich mit der Erörterung, daß gerade aus Descloizeaux' Untersuchung sich Beweise für das Gesetz der tetartoëdrischen Ausbildung des Quarzes ergeben. Eine nützliche Zusammenstellung der Formen des Quarzes (zusammen mit den für Kalkspath und Rothgültigerz beobachteten), mit den Bezeichnungen nach Whewell und Miller, Levy und Dufrénoy, Dana, Naumann und Weiss, gab auch Sella (2). Wir stellen in Tabelle C aus Naumann's Aufsatz die Rhomboëder, trigonalen Pyramiden und Prismen und die wichtigsten Trapezoëder, und für diese Formen die wichtigsten Combinationskantwinkel (C. K.), unter Descloizeaux' (D) und Naumann's (N) Bezeichnung zusammen. Die nach Descloizeaux noch zweifelhaften Formen sind mit zwei, die nur wahrscheinlichen mit Einem Fragezeichen aufgenommen; diejenigen, deren Gegenkörper vorkommen, sind mit einem Sternchen bezeichnet. Zu den in der Tabelle verzeichneten Formen kommen nun noch das Prisma  $\infty R$  als gemeinste Form des Quarzes,  $\infty P 2$  als trigonales Prisma manchmal (selten in beiden Gegenkörpern zugleich) auftretend, und  $OP$  als äußerst seltene Erscheinung. Noch führt Descloizeaux 34 andere Trapezoëder an, deren Flächen die Combinationskanten zweier Rhomboëder, oder eines Rhom-

(1) Jahrb. Miner. 1856, 146. — (2) Cimento III, 287.

Quarz. boëders und einer Trapezfläche u. s. w. abstumpfen; es kommen diese, in der Tabelle nicht aufgeführten Trapezoëder meist nur sehr selten vor, und die für sie gemessenen Winkel und ihre meist sehr complicirten krystallographischen Zeichen sind oft sehr unsicher. — Im Ganzen kennt man jetzt für den Quarz 31 positive Rhomboëder, 31 negative Rhomboëder, 3 trigonale Pyramiden, 23 Trapez-Flächen aus der Zone zsr, 25 Trapezflächen aus der Zone psr, 5 Trapezoëder aus der Kantenzone von R, 11 ditrigonale Prismen, 1 hexagonales Prisma, 1 trigonales Prisma, 1 Pinakoïd und 34 andere Trapezoëder; überhaupt 166 verschiedene Formen.

Wasser-  
haltige  
Oxyde.  
Brauneisen-  
stein.

J. L. Smith (1) fand den in dichten leberbraunen Massen in der Wheatley-Grube (bei Phönixville, Chester-County, Pennsylvanien) vorkommenden Brauneisenstein zusammengesetzt:

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	PbO	HO	SiO <sub>2</sub>	Summe
80,82	0,94	1,51	14,02	3,42	100,21.

H. Struve (2) fand in einer festen Brauneisensteinmasse, die oben mit Vivianit (vgl. bei diesem) bekleidet war, von Kertsch:

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	PO <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	HO	Summe
57,17	1,68	5,16	6,62	1,90	1,06	25,53	99,12

C. v. Hauer (3) fand in zwei Proben Eisenstein von Paternion in Kärnthen:

1,8 SiO <sub>2</sub> ;	81,8 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ;	15,6 HO	(Summe 99,2)
6,3 "	78,0 "	14,0 "	( " 98,3)

(Bohners.)

Wie Weltzien (4) mittheilt, fand C. Stamm in dem Bohnerze vom Thurmberge bei Durlach im Mittel mehrerer Analysen:

(1) Sill. Am. J. [2] XX, 251; J. pr. Chem. LXVI, 436. — (2) Petersb. Acad. Bull. XIV, 172; J. pr. Chem. LXVII, 307; Chem. Centr. 1856, 14. — (3) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt, VI. Jahrg., 3. Heft, 651. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 206; J. pr. Chem. LXVII, 205; Chem. Centr. 1856, 21.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO, NiO, ZnO	CaO	MgO	HO	Summe	(Bohnerz.)
48,1	11,0	19,4	8,2	1,6	2,4	0,2	9,1	100.	

Nach späterer Mittheilung (1) enthält dieses Bohnerz auch kleine Mengen Phosphorsäure und Arsen.

Schill (2) untersuchte mehrere andere badische Bohnerze : I Linsenerz von Esslingen bei Bachzimmern; II solches von Gutmadingen bei Geisingen; III Bohnerze von Liptingen und IV deren Bindemittel :

	I	II	III	IV
Eisenoxyd . . . . .	66,883	68,823	57,82	44,08
Chromoxyd . . . . .	—	—	Spur	Spur
Thonerde . . . . .	7,748	8,190	1,68	0,58
Manganoxyduloxyd . . . . .	0,423	0,091	—	—
Zinkoxyd . . . . .	—	—	0,47	0,17
Kalk . . . . .	0,410	2,725	0,13	0,13
Magnesia . . . . .	0,866	0,583	—	—
Kieselsäure . . . . .	12,966	10,440	80,64	38,10
Schwefelsäure . . . . .	0,028	0,205	} Spur	0,09
Vanadinsäure . . . . .	—	—		
Phosphorsäure . . . . .	0,020	0,093	0,32	0,41
Wasser . . . . .	11,766	18,743	12,70	12,90
Kohlensäure . . . . .	—	1,943	—	—
Summe . . . . .	100,058	101,286	103,26	96,42

K. C. v. Leonhard (3) hat über die Krystallisirung von Schlacken im Allgemeinen Mittheilungen gemacht, und die Umstände, unter welchen dieselbe eintritt, ausführlicher erörtert.

Silicate  
im Allge-  
meinen.  
Künstliche  
Silicate  
(Schlacken).

Scheerer (4) hat Mittheilungen gemacht über die Krystallform und die Zusammensetzung einiger Hohofenschlacken, welche auf dem Eisenwerk zu Rufsbek bei Banater Grenzbezirk gefallen waren; sie waren sämmtlich lichtgrün, glasglänzend, an den Kanten durchscheinend, Härte zwischen 5 und 6. Ein Schlackenstück (I, analysirt

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 287. — (2) Aus G. Leonhard's Mineralien Badens, 2. Aufl., S. 30 in Jahrb. Miner. 1855, 445. — (3) Jahrb. Miner. 1855, 129. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 79.

Künstliche  
Silicite  
(Schlacken).

von Pfitz und R. Richter) zeigte in einem Blasenraum hornblendartige Krystalle, in einem danebenliegenden Blasenraum augitartige Krystalle; die augitartigen Krystalle schienen aus einem Aggregat unter sich und nach ihren Längensaxen mit der Hauptaxe des Gesamtkrystalls parallelgestellter faseriger, vielleicht hornblendartiger, Individuen zu bestehen. Eine andere Schlacke (II, analysirt von Pfitz) zeigte augitartige Krystalle, eine dritte (III, analysirt von R. Richter) gleichfalls augitartige Formen; eine Zusammensetzung aus andersartig gestalteten Theilen liefs sich an diesen Schlackenkrystallen nicht wahrnehmen. Eine vierte Schlacke (IV, von R. Richter analysirt) zeigte undeutliche augit- oder hornblendartige Krystalle, welche unter dem Mikroskop als ein Aggregat krystallinischer Parthieen erschienen, deren optische Axen in verschiedenen Richtungen lagen. Die Analysen ergaben:

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	FeO	KO	S	PO <sub>5</sub>	CaS	Summe
I	{ 57,09	8,94	23,08	8,34	4,83	1,14	—	—	—	—	98,42
	{ 57,61	4,18	22,71	9,38	4,51	1,12	0,39	Spur	Spur	—	99,85
II)	50,95	7,03	26,80	10,52	4,11	2,05	—	—	—	—	101,46
III)	51,72	5,10	25,68	12,10	2,43	0,52	0,25	—	—	1,61	99,41
IV)	45,55	7,12	34,20	6,81	2,35	2,17	—	—	—	0,86	98,56

Scheerer, 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 2 SiO<sub>2</sub> polymer-isomorph setzend, berechnet für die Schlacken I bis III die der Hornblende zukommende Formel  $m(\text{RO}, [\text{SiO}_3]) + n(3\text{RO}, 2[\text{SiO}_3])$  (wo bei I  $m = 6$  oder 9, bei II und III  $m = 1$ , bei I, II und III  $n = 1$ ), für die Schlacke IV die dem Augit zukommende Formel  $3\text{RO}, 2[\text{SiO}_3]$ . Er folgert, die Hornblendesubstanz  $\text{RO}, [\text{SiO}_3] + 3\text{RO}, 2[\text{SiO}_3]$  der Schlacken II und III bilde Krystalle von äusserer und innerer Augitform; die Hornblendesubstanz  $6(\text{RO}, [\text{SiO}_3]) + (3\text{RO}, 2[\text{SiO}_3])$  oder  $9(\text{RO}, [\text{SiO}_3]) + (3\text{RO}, 2[\text{SiO}_3])$  trete in der Schlacke I einmal in Krystallen von äusserer und innerer Hornblendeform auf, ein anderesmal anscheinend als homoaxe Paramorphose (1) mit äusserer Augit- und innerer Hornblendeform;

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 872 f.

die Augitsubstanz  $3\text{RO}, 2[\text{SiO}_2]$  zeige sich in der Schlacke IV in Krystallen, deren Masse die Structur einer hetero-<sup>Künstliche Silicate (Schlacken).</sup> axen Paramorphose besitze. Er geht noch weiter darauf ein, aus älteren Untersuchungen, für welche er die analytischen Resultate nach der Annahme des polymeren Isomorphismus zwischen  $3\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $2\text{SiO}_2$  berechnet, Beispiele von Schlacken zusammenzustellen, welche die Hornblendezusammensetzung mit der Augitform verbinden.

E. Althans (1) hat Analysen von Schlacken vom Holzkohlenhohofen zu Concordiahütte bei Coblenz ausgeführt. Diese in großen Kuchen erkaltende Schlacke ist, abgesehen von der glasigen röthlichbraunen Oberfläche, ein porphyrtartiges Gemenge von drei krystallisirten oder krystallinischen Substanzen: einer graublauen feinkörnigen Grundmasse, hexagonalen Krystallen ( $P \cdot 0 P$ ;  $\infty P \cdot 0 P$ ; spaltbar parallel  $0 P$  und unter  $30^\circ$  gegen die Axe geeigneten Flächen einer Pyramide  $m P$ ), und einer krystallinisch-blättrigen Substanz von radial auseinander laufender Structur. Bezüglich der hexagonal krystallisirten Schlacke erinnert Althans an Schnabel's (2) Untersuchung einer solchen von der Saynér Hütte; er selbst fand für die grünlichgraue, auseinanderlaufend - strahlige Schlacke die unter I und für die blaue steinige Schlacke die unter II angegebenen Resultate:

Sp. Gew.	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{MnO}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{KO}$	$\text{NaO}$	Summe
I) 3,05	47,55	3,65	0,14	8,35	36,05	1,06	1,02	0,38	98,50
II) 2,8	48,1	10,4	Spur	3,9	31,5	1,0	2,8	1,8	99,6.

Althans, unter der Voraussetzung daß die Thonerde Kieselsäure vertrete, stellt für die Schlacke I die Formel  $3 \text{RO}, 2 \text{SiO}_2$ , für die Schlacke II die Formel  $3 \text{RO}, 2 \text{SiO}_2 + 6 (\text{RO}, \text{SiO}_2)$  oder  $9 \text{RO}, 8 \text{SiO}_2$  auf (3).

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 348; J. pr. Chem. LXVI, 159; Pharm. Centr. 1855, 501. — (2) Jahresber. f. 1851, 766. — (3) Vgl. Bödecker's Bemerkungen in Ann. Ch. Pharm. XCIV, 353.

Künstliche  
Silicate  
(Schlacken).

Eine Schlacke aus dem Eisenhohofen zu Easton in Pennsylvanien ergab nach C. T. Jackson (1) :

SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Summe
88,70	81,80	18,00	14,90	8,50	101,90.

Nach Jackson ist das Eisen und Mangan wahrscheinlich als Oxydul in der Schlacke enthalten, für welche sich dann die Formel  $3 RO, SiO_2$  berechnet. Die Krystalle sind nelkenbraun wie Axinit, und wurden als rhomboëdrische beschrieben. — Dana (2) bemerkt, daß die Formel die des Chrysoliths sei, und für eben solche Krystalle von Easton fand er auch rhombische, auf die des Chrysoliths beziehbare Form (ein rhombisches Prisma von  $98^\circ 48'$ , mit Abstumpfung der stumpferen Kanten und einem makrodiagonalen Doma von  $132^\circ 40'$ ).

Wasser-  
reiche Sil-  
icate mit  
Basen  
R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
Disthen.

Oswald (3) fand in Gneufs-Geschieben bei Zucklau unfern Oels in Schlesien ein glasis glänzendes, unrein-graues oder grünlich-weißes Mineral von stänglicher Structur, Härte zwischen 5 und 7 und spec. Gew 3,057. Die Zusammensetzung war die unter I angegebene; eine möglichst von Glimmer und Feldspath freie Probe gab aber das unter II angegebene Resultat, wonach Oswald das Mineral als zum Disthen gehörig betrachtet.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	KO	NaO	CaO	MgO	Verlust
I)	41,0	51,1	1,6	0,9	2,0	1,2	0,9	1,3
II)	40,8	56,8	1,2				2,0	

Andalusit.

Kenngott (4) bestimmte an einem Andalusitkrystall von Lienz in Tyrol die Combination  $\infty P. \infty \bar{P} 2. \infty \bar{P} 2. \infty \bar{P} \infty. \infty \bar{P} \infty. 0 P. \bar{P} \infty. \bar{P} \infty. P. 2 \bar{P} 2$ , und berechnete, gestützt auf die Winkelangaben Haidinger's, die Neigungen  $\infty P : \infty \bar{P} = 90^\circ 50'$ ,  $\infty \bar{P} 2 : \infty \bar{P} 2 = 127^\circ 32'$ ,  $\infty \bar{P} 2 : \infty \bar{P} 2 = 53^\circ 48'$  (sämmtlich im brachydiagonalen

(1) Aus Proc. Am. Ass. IV, 384 in Sill. Am. J. [2] XIX, 358. —

(2) Sill. Am. J. [2] XIX, 858. — (3) Aus d. 31. Jahresber. d. Schlesischen Gesellsch., 1858, 50 in Jahrb. Miner. 1856, 194. — (4) Wien. Acad. Ber. XIV, 269.

Hauptschnitt),  $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty = 109^\circ 4'$  und  $\check{P} \infty : \check{P} \infty = 109^\circ 51'$ , <sup>Andalusit.</sup>  
(beide an der Hauptaxe).

C. v. Hauer (1) fand in dem rosenrothen Andalusit von Landeck in Schlesien :

37,59  $SiO_2$ ; 61,28  $Al_2O_3$ ; 0,50  $Fe_2O_3$ ; Spur von  $CaO$  (Summe 99,37),  
was zu der Formel  $3 Al_2O_3, 2 SiO_2$  führt (2).

Th. H. Rowney (3) untersuchte ein aus dem per- <sup>Indisch-Roth.</sup>  
sischen Golfe als Farbmateriale kommendes Mineral. Das harte grobe Pulver ist dunkelroth, mit einem Stich ins Purpurne; spec. Gew. 3,843. Es wurden analysirt A das ganze Mineral nach dem Trocknen bei  $100^\circ$ , und B der in Salzsäure lösliche Theil desselben :

	$SiO_2$	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	$CaO$	$MgO$	$SO_2$	$CO_2$	$HO$	Summe
A	30,17	56,59	3,79	2,65	1,43	2,28	1,73	1,62	100,26
B ( —	—	3,91	2,22	2,65	0,87	2,28	1,73	—	) = 18,66 pC.

Die Hauptbestandtheile (das in Salzsäure Unlösliche) entsprechen nahezu der Formel  $Fe_2O_3, SiO_2$ .

Das von Breithaupt (4) als Ostranit bezeichnete <sup>Wasserfreie Silicate mit Basen  $RO$ .</sup>  
norwegische Mineral ist nach Untersuchungen Kenn- <sup>Zirkon (Ostranit).</sup>  
gott's (5) an Exemplaren von Brevig etwas unregelmäßig krystallisirter Zirkon, und die von Breithaupt als rhombisch beschriebene Krystallform läßt sich auf die des Zirkons, bei abgeänderter Stellung der Zirkonkrystalle (so daß 4 Flächen von P als rhombisches Prisma  $\infty P$  erscheinen), beziehen.

Haidinger (6) hat den Augit und die Hornblende <sup>Augit.</sup>  
nach den Hauptzügen ihrer krystallographischen und namentlich nach ihren optischen Eigenschaften verglichen und bezüglich der letzteren die Resultate vieler eigener neuerer Beobachtungen mitgetheilt; wir müssen auf die Abhand-

(1) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, VI. Jahrg., 1. Heft, 158. —

(2) Vgl. Jahresber. f. 1849; 737; f. 1853, 794. — (3) Edinb. new Phil. Journ., new series, II, 306; Pharm. Centr. 1855, 878. — (4) Pogg. Ann. V, 377. — (5) Wien. Acad. Ber. XIV, 262. — (6) Wien. Acad. Ber. XVII, 456.



**Augit.** lung selbst, welche einen gedrängteren Auszug nicht zulässt, verweisen.

Ueber das Auftreten augitartiger Krystallform bei Hornblendemischung vgl. S. 922 f.

Schill (1) fand in langen tafelförmigen und oft kreuzweise verbundenen Augiten vom Lützelberg im Kaiserstuhl-Gebirge :

SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	FeO	MnO	PO <sub>2</sub>	Summe
49,20	9,50	24,97	4,30	5,91	6,42	100,30.

C. v. Hauer (2) fand in (lufttrockenem) Augit von Watawa bei Ronsperg in Böhmen :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	Glühverlust	Summe
52,04	1,15	11,85	18,87	14,82	0,51	98,74

In schlecht krystallisirtem, mit Glimmerblättchen durchsetztem (vgl. bei Glimmer) Augit aus einem Lavablock aus der Eifel fand Kjerulf (3) :

SiO <sub>2</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Glühverlust	Summe
50,214	7,592	6,938	19,850	13,656	0,330	98,580.

**Diopsid.**

Weißer durchscheinender Diopsid vom Saassgrat zwischen dem Rimfischhorn und Strahlhorn enthält, wie Stüder (4) mittheilt, nach Brunner's d. ä. Analyse :

SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (o. FeO?)	MnO	Summe
56,127	25,784	16,919	2,025	Spur	100,855.

**Hyperthen.**

T. S. Hunt (5) untersuchte Hypersthen, welcher in dem Bezirk Château Richer in der Nähe von Quebec in einem Feldspathgestein vorkommt. Er bildet blätterige Massen mit gekrümmten Oberflächen, zeigt außer nach der Basis die Spaltbarkeit nach den Seiten eines schiefen Prisma's von 87° und parallel der längeren Diagonale desselben,

(1) Aus G. Leonhard's Mineralien Badens, 2. Aufl., 19 in Jahrb. Miner. 1855, 573. — (2) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, VI. Jahrg., 1. Heft, 154. — (3) Aus Nyt Magaz. för Naturvidensk. VIII, 2, 173 in J. pr. Chem. LXV, 188. — (4) Jahrb. Miner. 1855, 186. — (5) Phil. Mag. [4] IX, 358; J. pr. Chem. LXVI, 150.

hat Härte 6, das spec. Gew. 3,409 bis 3,417, Glasglanz <sup>Hypersthen.</sup> und schwärzlichbraune Farbe. Zwei Analysen ergaben :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	Mn	Glühverlust	Summe
51,85	3,90	20,20	1,60	21,91	Spur	0,20	99,66
51,85	3,70	20,56	1,68	22,59	—	0,10	99,98.

G. vom Rath (1) analysirte I schwarzen Hypersthen aus einem grobkörnigen Hypersthenit von den westlichen Klippen an der Volpersdorfer StraÙe in der Gegend von Neurode in Schlesien (spec. Gew. 3,336), II hellgrünlichen (spec. Gew. 3,249) und III etwas dunkler grünen (spec. Gew. 3,244) Diallag aus dem Gabbro derselben Gegend; <sup>Diallag.</sup> ferner IV das Innere eines äußerlich verwitterten Diallags aus demselben Gabbro (spec. Gew. 3,245).

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	FeO	CaO	MgO	Glühverlust	Summe
I)	51,78	1,12	—	10,97	20,04	15,58	0,22	99,71
II)	50,34	—	—	8,47	21,85	16,86	1,28	98,76
III)	50,00	0,42	—	8,54	21,11	15,87	1,69	97,63
IV)	53,60	1,99	0,28	8,95	21,06	13,08	0,86	99,82.

R. Hermann (2) untersuchte Diallag aus dem Granit-Bruche zu Achmatowsk. Derselbe zeigt die Combination  $\infty P. \infty P 3. \infty P \infty . 0 P$ , ist nach  $\infty P \infty$  sehr vollkommen spaltbar, auf dieser Spaltungsfläche stark glänzend, von zum Metallglanz geneigtem Glasglanz, licht nelkenbraun, von Härte 4,5 und spec. Gew. 3,21. Die Analyse ergab :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	HO	Summe
51,47	1,15	1,80	27,81	15,63	2,39	100,25.

M. F. Heddle (3) fand in weißem faserigem Wollastonit- <sup>Wollastonit.</sup> (Tafelspath) von den Morne-Mountains in Irland :

SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	HO	CO <sub>2</sub>	Summe
51,36	0,98	42,50	0,48	1,48	?	
50,43	0,84	43,92	0,40	1,86	2,37	99,32

Dem Mineral war wohl etwas kohlen. Kalk beigemengt.

(1) Pogg. Ann. XCV, 541; J. pr. Chem. LXVI, 448. — (2) Bull. Soc. Natural. Moscou 1854, Nr. 1, 273; Jahrb. Miner. 1855, 575. — (3) Phil. Mag. [4] IX, 452; J. pr. Chem. LXVI, 474.

Enstatit.

Enstatit nennt Kenngott (1) ein bisher für Skapolith gehaltenes Mineral, welches sich in dem Pseudophit (vgl. bei diesem) vom Berge Zdjär bei Alosthal in Mähren findet. Es bildet fest eingewachsene lineare, häufig quer durchbrochene und in den Bruchstücken verschobene Krystalle, die (sie zeigen keine ausgebildeten Endflächen) dem monoklinometrischen Systeme zugerechnet ( $\infty P \infty$ ) und  $\infty P \infty$  zeigen, und nach diesen Flächen sowie nach denen eines Prisma's von nahezu  $87^\circ$  deutlich spaltbar sind; es ist graulich-weiß, zum Theil etwas gelblich oder grünlich, auf den Krystallflächen matt, auf den Spaltungsflächen ziemlich stark glasartig-perlmutterglänzend, halbdurchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, giebt weißen Strich, ist spröde, von Härte 5,5 und spec. Gew. 3,10 bis 3,13. Vor dem Löthrohr ist es fast unschmelzbar, wird weiß und an den Kanten emailartig; es giebt mit Kobaltsolution keine blaue Färbung; es ist in Salzsäure nicht löslich. Die von C. v. Hauer ausgeführten Analysen ergaben:

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	HO	Summe
56,91	2,50	2,76	35,44	1,92*)	99,53
57,28		5,00	36,25		

\*) wovon 0,41 bei  $100^\circ$ , der Rest beim Glühen entwichen.

Hiernach gehört das Mineral, mit der Formel  $3 \text{ MgO}$ ,  $2 \text{ SiO}_2$ , zu den Augiten,

Rhodonit.  
(Pajsbergit.)  
(Powellit.)

Dauber (2) beschreibt den Pajsbergit (3) als in durchsichtigen glänzenden Krystallen zusammen mit Granat und Chlorit vorkommend. Die Krystallform bestimmte er als triklinometrisch. Bei der von ihm gewählten Stellung der Krystalle zeigen diese, nach seiner Deutung der Flächen  $\infty \check{P} \infty$  (nach vorgestellt).  $\infty \bar{P} \infty$ .  $0 P$ .  $\infty' P$ .  $\check{P} \infty$ .  $\bar{P} \infty$ .  $\bar{P} \infty$ ; essind die Neigungen  $\infty \check{P} \infty : \infty \bar{P} \infty = 111^\circ 8,5'$ ,  $\infty \check{P} \infty : 0 P = 93^\circ 28,5'$ ,  $\infty \bar{P} \infty : 0 P = 87^\circ 38'$ ,  $\infty \check{P} \infty : \infty' P = 106^\circ 8,5'$ ,  $\infty \check{P} \infty : \check{P} \infty = 117^\circ 45,5'$ ,  $\bar{P} \infty : \infty \bar{P} \infty = 131^\circ 27'$ ,  $\bar{P} \infty : \infty \bar{P} \infty$

(1) Wien. Acad. Ber. XVI, 162. — (2) Pogg. Ann. XCIV, 398. —

(3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 768.

$=134^{\circ}0,5'$ ,  $\bar{P}\infty:\infty P=126^{\circ}11'$ , das Verhältniß der Neben-<sup>Rhodonit.  
(Pajsbergit.)  
(Fowlerit.)</sup> axen zur Hauptaxe  $=1,8291:1,1579:1$ . Die Theilbarkeit ist gleich ausgezeichnet nach  $\infty \bar{P} \infty$  und  $0 P$ , sehr unvollkommen nach  $\bar{P}' \infty$  und  $\bar{P} \infty$ . Bei der Untersuchung anderer Kieselmanganerze, von Långbanshytta in Schweden, von Przibram in Böhmen und von Franklin in New-Jersey (des s. g. Fowlerits), fand Dauber diese zum Pajsbergit gehörig. Dauber selbst hat die annähernde Uebereinstimmung in den Spaltungsrichtungen des Pajsbergits mit den bei dem Augit stattfindenden hervorgehoben, aber bei der von ihm gewählten Stellung der Krystalle (nach welcher er den Pajsbergit als mit dem Babingtonit isomorph betrachtet) treten weitere Aehnlichkeiten in den Gestalten des Pajsbergits und des Augits nicht hervor. Diese sind von Dana (1) dargethan worden, welcher auf die bemerkenswerthen Annäherungen in den Neigungswinkeln aufmerksam machte, die sich für Augit und Pajsbergit ergeben, wenn man an letzterem die von Dauber (D) als  $\infty \bar{P} \infty$  und  $0 P$  betrachteten Flächen mit  $\infty P$  des Augits, die von D. als  $\infty' \bar{P}$  und  $\bar{P} \infty$  betrachteten Flächen mit  $+2 P$  des Augits, die von D. als  $\bar{P}' \infty$  und  $\bar{P} \infty$  betrachteten Flächen mit  $\infty P \infty$  und  $(\infty P \infty)$  des Augits, die von D. als  $\infty \bar{P} \infty$  betrachtete Fläche endlich mit  $0 P$  des Augits vergleicht.

Dauber (2) hat die Form des Babingtonits durch<sup>Babingtonit.</sup> Messungen an einer großen Anzahl von Krystallen genauer bestimmt. Die triklinometrischen Krystalle zeigen, nach der von Dauber gewählten Stellung und Deutung,  $\infty \bar{P} \infty$  (vorn).  $\infty \bar{P} \infty . \infty' \bar{P} 2 . \infty P' . 0 P . \bar{P}' \infty . \bar{P} \infty$  und  $\bar{P}' \infty$ ; er bestimmte die Neigungen  $\infty \bar{P} \infty : \infty \bar{P} \infty = 112^{\circ}12'$ ,  $\infty \bar{P} \infty : 0 P = 92^{\circ}32'$ ,  $\infty \bar{P} \infty : 0 P = 87^{\circ}24'$ ,  $\infty \bar{P} \infty : \infty P' = 136^{\circ}42'$ ,  $\infty P' : \infty \bar{P} \infty = 155^{\circ}31'$ ,  $\infty \bar{P} \infty : \infty' \bar{P} 2 = 132^{\circ}30'$ ,  $\infty' \bar{P} 2 : \infty \bar{P} \infty = 115^{\circ}25'$ ,  $\bar{P}' \infty : \infty \bar{P} \infty = 122^{\circ}31'$ , das Verhältniß der Nebenaxen zur Hauptaxe  $=1,8257:1,1167:1$ . Spaltbar sind die Krystalle deutlich nach  $0 P$ , weniger deut-

(1) Sill. Am. J. [2] XXI, 208. — (2) Pogg. Ann. XCIV, 402.

**Babingtonit:** lich nach  $\infty \bar{P} \infty$ . Dauber bringt die Form des Babingtonits mit der des Pajsbergits (vergl. S. 928 f.) in Beziehung; Dana (1) hat in ähnlicher Weise, wie bei dem Pajsbergit (S. 929) angegeben, die Form des Babingtonits mit der des Augits verglichen.

**Hornblende.** G. vom Rath (2) untersuchte die Hornblende aus dem Grünstein des Neuroder Bezirks in Schlesien. Dieselbe ist nach G. Rose's Urtheil aus Augit entstanden, also Uralit. Krystallform war an der die Räume zwischen den Labrador tafeln erfüllenden Hornblende nicht wahrzunehmen. Die untersuchte Varietät war noch frisch und spaltbar, von 3,273 spec. Gew. Die Analyse ergab:

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	KO, NaO	Glüh- verlust	Summe
48,70	0,82	25,21	11,25	12,01	Spuren	1,01	99,00.

Ueber die Hornblende des norwegischen Zirkon-Syenits hat Scheerer (3) mitgetheilt, dafs sie nach den Bestimmungen von Kovanko und Puzyrewsky besteht aus:

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
87,34	12,66	10,24	9,02	0,75	11,43	10,35	4,18	2,11	1,85	99,93

und er betrachtet dieses Resultat als einen Beweis dafür, dafs  $3R_2O_3$ ; mit  $2SiO_2$  und  $3HO$  mit  $RO$  polymer-isomorph seien, da unter dieser Voraussetzung die gefundene Zusammensetzung der Formel  $(RO), [SiO_2] + 3(RO), 2[SiO_2]$  entspricht.

**Chrysolith.** Damour (4) untersuchte einen titanhaltigen Chrysolith von Pfunders in Tyrol, welcher in kugeligen Massen in serpentinähnlichem Talk vorkommt, bräunlichroth und in dünnen Stücken durchsichtig ist, orangegelbes Pulver giebt, Glas ritzt und von Quarz geritzt wird; die undeutlichen Krystalle scheinen dem rhombischen System anzugehören. Es wurden darin gefunden:

(1) Sill. Am. J. [2] XXI, 196. — (2) Pogg. Ann. XCV, 567; J. pr. Chem. LXVI, 450. — (3) J. pr. Chem. LXV, 841; Pharm. Centr. 1855, 614. — (4) Compt. rend. XLI, 1151; Instit. 1856, 4.

$SiO_2$	$TiO_2$	$MgO$	$Fe_2O_3$	$MnO$	$HO$	Summe	Chrysolith.
36,30	5,30	49,65	6,00	0,60	1,95	99,80.	

Ueber Chrysolith als Hohofenproduct vergl. S. 924.

Scheerer (1) machte Mittheilungen über die Zusammensetzung der Epidote. Er theilt zunächst die Resultate von Untersuchungen mit, welche Stockar-Escher bei der Analyse von ausgewählten Epidotkrystallen erhalten hat. Diese waren frei von Eisenoxydul (2) und von Kohlensäure (3), gaben aber bei längerem Glühen in einer geeigneten Vorrichtung eine farblose, schwach sauer reagirende Flüssigkeit aus, die im Wesentlichen als Wasser erkannt wurde, und Stockar-Escher glaubt den ganzen Glühverlust als Wasser betrachten zu können. Die von ihm untersuchten Epidote waren :

Wasser-  
freie Sil-  
icate mit  
Basen  
 $R_2O_3$  und  $RO$ .  
Epidot.

I von Guttannen (4) (bräunlichgrün bis olivengrün, durchscheinend bis halbdurchsichtig, stets in aneinandergereihten Krystallen, zusammen mit Bergkrystall, Adular und Byssolith vorkommend; spec. Gew. 3,373); II vom Sustenhorn (schmutzig grünlichbraun, durchscheinend, in kleinen büschelförmigen Zusammenhäufungen auf Bergkrystall mit Chlorit und selten mit Albit vorkommend; spec. Gew. 3,326); III von Lole im Magis im Vorderrheinthal (grünlichbraun, halbdurchsichtig, lebhaft glasglänzend; in kleinen Krystallen mit Byssolith, Kalkspath, Bergkrystall und Sphen vorkommend; spec. Gew. 3,359); IV vom Gotthard (Escherit, vielleicht vom Maggiathal im Tessin; bräunlichgelb ins Grüne spielend; mit Helminth, Bergkrystall, Adular und Prehnit auf Feldspathgestein in büschelartigen Zusammenhäufungen vorkommend; spec. Gew. 3,384); V von Kaverdiras im Vorderrheinthal (bräunlichgrün, durchscheinend, lebhaft glasglänzend; gewöhnlich zu mehreren Individuen verwachsen vorkommend; spec. Gew. 3,369); VI vom Gotthard (vielleicht auch aus dem Formazzathal; bräunlichgrüne lose Krystalle; spec. Gew. 3,378); VII von Bourg d'Oisans (5).

Die Analysen (von jeder Varietät wurden meistens zwei ausgeführt) ergaben :

(1) Pogg. Ann. XCV, 501; im Ausz. J. pr. Chem. LXVIII, 344. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 775 f. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1175. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1175. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1851, 776.

	I	II	III	IV	V	VI	VII						
Kieselsäure .	38,13	37,96	38,43	38,49	37,98	38,18	37,70	37,62	38,21	38,35	37,83	37,36	
Thonerde .	26,42	26,35	26,18	26,62	28,48	27,63	27,85	27,49	27,22	27,45	27,60	22,27	21,78
Eisenoxyd .	9,74	9,71	8,77	8,72	7,56	8,23	8,30	9,12	8,67	8,76	8,56	15,72	15,62
Kalk .	23,30	23,77	24,13	23,66	22,64	23,58	23,48	23,87	23,94	22,80	22,94	22,50	22,59
Wasser .	2,02	2,02	2,46	2,46	2,30	2,04	2,04	2,33	2,33	2,41	2,41	2,35	2,35
Summe .	99,61	99,81	99,97	99,88	99,37	99,46	99,85	100,51	99,78	99,63	99,86	100,17	99,76

**Epidot.** Der Sauerstoffgehalt von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$ , RO und HO ist im Mittel aller Analysen = 19,7 : 15,3 : 6,7 : 2,0. Stockar-Escher zeigt weiter, dafs, wenn man 3 Atome  $\text{R}_2\text{O}_3$  (Thonerde und Eisenoxyd) polymer-isomorph mit 2 Atomen  $\text{SiO}_2$  und 3 Atome HO polymer-isomorph mit 1 Atom RO setzt, sich das Sauerstoffverhältnifs [ $\text{SiO}_2$ ] zu (RO) aus allen Analysen sehr nahe wie 4 zu 1 ergibt.

Scheerer selbst führte gemeinschaftlich mit R. Richter die Untersuchung mehrerer Epidote aus, wobei er besondere Berücksichtigung dem früher behaupteten Kohlensäuregehalt, der genauen Bestimmung des Wassergehalts (die saure Reaction des durch starke Hitze austreibbaren Wassers fand er auf einem kleinen Salzsäuregehalt beruhend) und des Magnesiagehalts schenkte. Auch er fand den Epidot kohlensäurefrei. Die untersuchten Epidote waren :

I von Bourg d'Oisans ; II von Arendal (grosse, durchscheinende, theils in Quarz, theils in Kalkstein eingewachsene Krystalle; der Glühverlust war bei beiden Arten des Vorkommens derselbe); III von Traversella (grosse Krystalle; zusammen mit Traversellit, Pyroxen, Granat und stellenweise auch mit Chlorit, Kalkspath und Quarz vorkommend); IV von Guttannen :

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MnO	CaO	MgO	HO	HCl	Summe
I)	37,56	20,78	16,49	—	22,70	0,29	2,09	Spur	99,91
II)	37,59	20,73	16,57	—	22,64	0,41	2,11	0,02	100,07
III)	37,65	20,64	16,50	0,49	22,32	0,46	2,06	0,01	100,13
IV)	38,99	25,76	9,99	—	22,76	0,61	2,05	?	100,16.

Die Sauerstoffgehalte von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$ , RO und HO verhalten sich im Mittel dieser Analysen, mit dem von Stockar-Escher gefundenen Resultat nahe übereinstimmend, = 19,7 : 14,7 : 6,7 : 1,9. Auch hier ist, wenn 3 HO mit RO und 3  $\text{R}_2\text{O}_3$  mit 2  $\text{SiO}_2$  polymer-isomorph gesetzt

werden, das Sauerstoffverhältniß  $[SiO_3]$  zu  $(RO)$  wie 4 zu 1, und Scheerer betrachtet als die allgemeine Formel der Epidote  $3(RO)$ ,  $4[SiO_3]$ , wo  $(RO)$  Basis  $RO$  oder sie in dem angegebenen polymer-isomorphen Verhältniß vertretendes Wasser, und  $[SiO_3]$  Kieselsäure oder sie in dem angegebenen polymer-isomorphen Verhältniß vertretende Oxyde  $R_2O_3$  bedeutet. Epidot.

H. Sainte-Claire Deville (1) theilt als Resultat einer Analyse des manganhaltigen Epidots von Saint-Marcel mit :

$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$Mn_2O_3$	$CaO$	$MgO$	Summe
87,8	15,9	4,8	19,0	22,8	0,2	100,0

Genth (2) hat Analysen von amerikanischen Allaniten Allanit. mitgetheilt, welche P. Keyser unter seiner Leitung und mit besonderer Rücksicht auf die verschiedenen Oxydationszustände des Eisens ausgeführt hat. I von Orange-County, New-York; derb, ohne Spaltungsrichtungen, Härte 5,5, spec. Gew. 3,782; harzglänzend, pechschwarz, mit grauem Strich, undurchsichtig, mit unebenem, etwas muschligem Bruch; spröde, vor dem Löthrohr unter Aufblähen zu schwarzem Glas schmelzend, leicht in Salzsäure löslich. II von Eckhardt's Furnace, Berks-County in Pennsylvanien, dem vorigen ähnlich; Härte 6, spec. Gew. 3,825 bis 3,831. III von Bethlehem, Northampton-County in Pennsylvanien; derb, Härte 5, spec. Gew. 3,491; harzglänzend, bräunlich-schwarz, mit grauem Strich, undurchsichtig, mit etwas muschligem Bruch; verhält sich wie I. Die Zusammensetzung wurde, für jede Varietät durch mehrere Analysen, gefunden :

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIII, 13. — (2) Sill. Am. J. [2] XIX, 20; J. pr. Chem. LXIV, 471; Pharm. Centr. 1855, 390.



Allanit.	I		II		III	
Kieselerde . . .	32,22	32,17	32,97	32,81	33,36	33,27
Thonerde . . .	11,99	12,00	12,40	12,59	14,54	14,13
Eisenoxyd . . .	6,30	6,39	7,10	7,56	10,71	10,95
Eisenoxydul . . .		10,55		9,02		7,20
Manganoxydul . . .	0,51	?	0,25	?	—	—
Ceroxydul . . .	15,28	15,45	15,79	15,56	13,72	13,11
Lanthan- u. Didymox.	8,79	8,89	10,17	10,02	2,76	2,64
Magnesia . . .	0,54	1,14	1,91	1,63	0,95	1,52
Kalk . . .	8,98	9,31	7,80	6,94	11,27	11,28
Natron . . .		1,00		0,09		0,41
Kali . . .		0,18		0,14		1,33
Wasser . . .		1,19		2,49		3,01

Für den Allanit I ist das Sauerstoffverhältnifs  $RO : R_2O_3 : SiO_2 = 1 : 0,8 : 1,8 = 5 : 4 : 9$ , entsprechend der Formel  $5(3RO, SiO_2) + 4(R_2O_3, SiO_2)$ ; für die beiden anderen ist dies Sauerstoffverhältnifs nahezu  $1 : 1 : 2$ , entsprechend der Formel  $3RO, SiO_2 + R_2O_3, SiO_2$ , und Genth betrachtet die letztere Formel als die dem Allanit eigentlich zukommende, und das bei I gefundene etwas abweichende Resultat als auf Verunreinigungen beruhend. Bezüglich des Wassergehaltes der untersuchten Allanite stimmt Genth der Ansicht bei, dafs er auf beginnender Zersetzung beruhe.

(Orthit.) C. W. Blomstrand (1) untersuchte I Orthit von Wexiö, welcher hier in einer feldspathreichen granitischen Aussonderung eines schwarzen Hornblendegesteins, zusammen mit Epidot, theils dicht theils krystallisirt vorkommt; das spec. Gew. des analysirten Stückes war 3,77. — D. Forbes und T. Dahl (2) fanden Orthit bei Helle unweit Naeskilen bei Arendal, in grofsen, aber meistens ganz zersetzten Krystallen in Quarz und Glimmer liegend; dasselbst findet sich auch derber Orthit, meistens frisch mit Einem ziemlich deutlichen Blätterdurchgang, spröde, von reinster Farbe, fett- bis glasglänzend, undurchsichtig, mit

(1) Aus Oefvers. af Akad. Förhandl. 1854, Nr. 9, 196 in J. pr. Chem. LXVI, 156. — (2) Aus Nyt Magaz. för Naturvidensk. VIII, 3, 213 in J. pr. Chem. LXVI, 442.

der Härte = 6 und dem spec. Gew. 3,46 bis 3,48. Dem (Orthit.) letzteren Orthit ähnlich ist der auf der Naes-Grube derb in rothem Orthoklas vorkommende; letztere Varietät ist grünlich-schwarz, mit grünlich-grauem Strich, zeigte die Härte 6, ergab das spec. Gew. = 2,86 bis 2,93 und die unter II angegebene Zusammensetzung (1).

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Be <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LaO	DiO	YO	CaO	MgO	KO	NaO	MnO	HO
I)	88,25	14,74	14,80	14,51	—	0,69			12,04	0,74	0,29	0,14	1,08	8,22*)
II)	31,08	9,29	22,98	7,24	8,71	4,85			1,02	6,39	—	1,75**)	—	12,34

\*) inclus. Verlust. — \*\*) Alkali und Verlust.

\*) inclus. Verlust. — \*\*) Alkali und Verlust.

Dana (2) bemerkt, daß für den Partschin (3) das Partschin. Sauerstoffverhältniß der Bestandtheile auch dem Allanit entspricht, und daß auch die Form des ersteren Minerals der des letzteren sehr nahe kommt; er betrachtet den Partschin als dem Allanit sehr nahe stehend.

Darüber, daß in die Zusammensetzung der Granate Granat. kein Wasser eingeht, vgl. S. 938.

Es untersuchten: Schill (4) I schwarzen Granat (Melanit) vom Kaiserstuhlgebirge (die Summe der angegebenen Procentgehalte giebt 106,85, nicht 99,85); Bergemann (5) II ein dem Melanit von Frascati ähnliches Mineral, s. g. Yttergranat, aus Norwegen (das Mineral kommt in grünem Feldspath vor, hat das spec. Gew. 3,88, die Härte des Apatits, ist durch Salzsäure leichter zersetzbar als die bisher bekannten Granatarten, und unschmelzbar vor dem Löthrohr); D. Forbes (6) III einen grünen Granat von der Insel Stockö im Fjord von Brevig (meist eingeschlossen von Brevicit, Härte etwa 6, spec. Gew. 3,64); Kjerulf (7) IV den Granat aus einem Glimmer-

(1) Vgl. H. Strecker's Analyse im Jahresber. f. 1854, 822. —

(2) Sil. Am. J. [2] XIX, 865. — (3) Jahresber. f. 1854, 826. — (4) Aus G. Leonhard's Mineralien Badens, 2. Aufl., 28 in Jahrb. Miner. 1855, 888. — (5) Aus d. Verhandl. d. Niederrhein. Gesellsch. f. Natur- und Heilk., 1854, Juli 18 in Jahrb. Miner. 1855, 888. — (6) Aus Edinb. new Phil. Journ., new series, III, 59 in Chem. Centr. 1856, 188. — (7) Aus Nyt Magaz. för Naturvidensk. VIII, 2, 172 in J. pr. Chem. LXV, 192.

Jahresbericht f. 1855.

**Granat.** schiefer von Orawitz in Banat. Genth (1) theilte die unter seiner Leitung ausgeführten Analysen V des derben rothen (manchmal als Pyrop bezeichneten) Granats von Yonkers in New-York durch W. J. Taylor und VI des (gleichfalls irrthümlich für Pyrop gehaltenen) Granats von Greene's Creek (Delaware-County in Pennsylvanien) durch C. A. Kurlbaum mit.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	YO	NaO	Summe
I)	45,80	11,00	—	18,25	7,70	22,10	2,00	—	—	99,85?
II)	84,94	—	30,01	—	1,09	26,04	0,50	6,66	—	99,24
III)	34,96	8,73	20,55	—	2,40	82,09	Spur	—	1,27 *)	100,00
	83,84	9,18	20,31	—	?	31,92	"	—	?	
IV)	87,52	20,01	—	36,02	1,29	0,89	2,51	—	—	98,24
V)	88,32	21,49	—	30,28	2,46	1,88	6,29	—	—	100,17
VI)	40,15	20,77	—	26,66	1,85	1,88	8,08	—	—	99,84

\*) inclus. Verlust.

**Idokras.**

Magnus (2) hatte früher gefunden, daß der Idokras vom Willuflusse bei dem Schmelzen nur 0,79 pC. Gewichtsverlust erleidet, welcher als nicht wesentlich betrachtet wurde. Später fand Hermann (3) den Glühverlust auch mehr betragend, und leitete ihn von einem Kohlensäuregehalt der Idokrase ab, während Rammelsberg (4) nur Spuren von Kohlensäure fand und den von ihm beobachteten (1,5 bis 3,0 pC. betragenden) Glühverlust als von Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff, Spuren von Phosphorsäure und von der Reduction von etwas Eisenoxyd zu Eisenoxydul herrührend betrachtete. — Scheerer (5) hat Untersuchungen über die Zusammensetzung des Idokrases mitgetheilt, nach welchen er einen Wassergehalt als wesentlich in mehreren Varietäten dieses Minerals annimmt. Das Wasser wurde aus dem getrockneten Mineralpulver durch starkes Glühen ausgetrieben und condensirt; es

(1) Sill. Am. J. [2] XIX, 20; J. pr. Chem. LXIV, 470; Pharm. Centr. 1855, 889. — (2) Pogg. Ann. XX, 477. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1177. — (4) Jahresber. f. 1854, 824. — (5) Pogg. Ann. XCV, 520; im Ausz. J. pr. Chem. LXVIII, 847.

enthielt eine Spur Salzsäure. Kohlensäure war in den untersuchten Idokrasen nicht aufzufinden. Die von Scheerer in Gemeinschaft mit R. Richter untersuchten Varietäten waren I von Ala in Piemont (ausgezeichnet reine, stark glasglänzende dunkelgrüne grofse Krystalle, in dünneren Bruchstücken durchsichtig); II vom Vesuv; III von Eger in Norwegen (stark glasglänzende, bräunlichgrüne kleine Krystalle). Die Analysen ergaben:

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	HO	ClH	Summe
I)	37,35	11,85	9,23	—	Spur	32,70	6,03	2,725	0,015	99,90
II *)	37,80	12,11	9,36	—	Spur	32,11	7,11	1,67	?	100,16
III)	37,73	13,49	5,95	0,95	0,47	37,49	1,98	1,89	?	99,95
IV)	38,11	14,41	5,74	—	0,71	34,50	6,85	—	—	99,82

\*) Enthält auch Spuren von Nickeloxyd und Phosphorsäure.

Scheerer zeigt, dafs, wenn 3 HO polymer-isomorph mit RO und 3  $R_2O_3$  polymer-isomorph mit 2 SiO<sub>2</sub> genommen werden, das Sauerstoffverhältnifs [SiO<sub>2</sub>] zu (RO) sich wie 2 zu 1 ergibt, und er stellt für den Idokras die allgemeine Formel 3 (RO), 2 [SiO<sub>2</sub>] auf. Eine besondere Unterstützung dafür, dafs Wasser die Basen RO in dem angeführten Verhältnifs vertreten könne, findet Scheerer (1) in der Zusammensetzung des Idokras vom Wiluiflusse, für welche Varietät er bestätigte, dafs sie kein chemisch gebundenes Wasser enthält; bei der Analyse des letzteren Idokrases erhielten Scheerer und R. Richter die oben unter IV angegebenen Resultate.

Magnus (2) hat gleichfalls Bestimmungen des Wassergehaltes des Idokrases mitgetheilt, bei welchen er auch die Spuren von Kohlensäure, welche bei dem Glühen dieses Minerals entweichen, ermittelte (das Mineral wurde in einem Strom von gereinigter atmosphärischer Luft oder Stickgas stark geglüht, und der Gasstrom dann über Chlorcalcium und zur Bestimmung der Kohlensäure in Barytwasser ge-

(1) Pogg. Ann. XCV, 615. — (2) Berl. Acad. Ber. 1855, 548; Pogg. Ann. XCVI, 347; J. pr. Chem. LXVIII, 350; Pharm. Centr. 1855, 753; Instit. 1856, 108.

Idokras. leitet). Es ergab der Idokras (\* bedeutet : unbestimmbar) :

von	Slatoust	Ala	Vesuv (grüner)	Vesuv (brauner)
Gewichtsverlust (pC.)	2,64	8,18	2,68	1,73 1,55
Wasser	2,44	2,98	0,29	1,79 2,03
Kohlensäure	0,15	*	*	0,06 *

Magnus hebt hervor, daß die Idokrase das Wasser noch nicht bei Silberschmelzhitze sondern erst bei der durch ein Gebläse verstärkten Hitze verlieren. Er theilt noch weitere von Weber ausgeführte Bestimmungen des Gewichtsverlustes mit, welchen verschiedene Idokrase erlitten :

von Slatoust	2,68 pC.	von Egg bei Christiansand	2,21 pC.
desgl.	2,10	desgl.	2,19
" Banat	2,41	" Vesuv (grüner)	2,80
desgl.	2,41	desgl (brauner)	2,83
" Wilui	0,78	desgl.	2,15
" Ala	8,10		

und die von Demselben für Granat erhaltenen Resultate, welche nachweisen, daß dieses Mineral wasserfrei ist und nur Veränderung des Oxydationsgrads des darin enthaltenen Eisens (der Grossular und Kaneelstein waren nach dem Schmelzen fast schwarz) den Gewichtsverlust bei dem Glühen bedingt; dieser war für

Grossular von Wilui	0,12 pC.	rothen Kaneelstein	0,25 pC.
Almandin von Slatoust	0,00	desgl.	0,34

J. W. Mallet (1) untersuchte Idokras von Ducktown (Polk-County, Tennessee), lange dünne, fast farblose, schwach bräunlich- oder gelblichgrüne, durchscheinende Krystalle mit starker Längsstreifung und undeutlicher Form, welche in einem Gemenge von Kupferkies und Eisenkies vorkommen, die Härte 6,5 und das spec. Gew. 3,359 ergaben. Er fand :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	Kupferkies	Summe
88,82	25,68	8,18	25,89	0,86	1,91	99,79.

(1) Sill. Am. J. [2] XX, 85; J. pr. Chem. LXVI, 476.

Kennigott (1) beschrieb das Vorkommen von Idokras (dunkel ölgrünen kurzen Nadeln,  $\infty P . \infty P \infty$ ) neben Fahlnit in dem Talkschiefer von Fahlun. Idokras.

Ein grünlich-grauer, etwas durchscheinender Skapolith, welcher in der Nähe von Perth in Canada in einer Mauer gefunden war, von Härte 5,5 und spec. Gew. 2,640 bis 2,667, ergab nach T. S. Hunt's (2) Analyse : Skapolith.

$SiO_2$	$Al_2O_3$	$FeO$	$CaO$	$MgO$	$KO$	$NaO$	Glüh- verlust	Summe
46,80	26,20	0,60	12,88	8,68	2,88	4,80	2,80	99,59.

An einem gut ausgebildeten Mejonitkrystall vom Vesuv, welcher die Flächen  $P . \infty P . \infty P \infty$  und  $3 P 3$  (vereinzelt) zeigte, bestimmte Rammelsberg (3)  $P:P$  im Poleck =  $116^\circ 12'$ , und daraus  $P:P$  in den Endkanten =  $136^\circ 8'$ , in den Seitenkanten =  $63^\circ 48'$ ,  $P:\infty P = 121^\circ 54'$ , für  $P$  die Länge der Hauptaxe = 0,44001. (Mejonit.)

Bezüglich des im vorhergehenden Jahresbericht (4) besprochenen, als Wilsonit bezeichneten Minerals hat T. S. Hunt (5) weiter mitgeteilt, daß nach Untersuchungen Chapman's an besseren Stücken die Krystallform triklinometrisch, die Härte auf verschiedenen Flächen 3,5 bis 5,5, das spec. Gew. 2,77 sei, und daß das Mineral mit kohlenk. Kalk durchwachsen sei. Hunt analysirte (I und II) das Mineral nach vorgängiger Behandlung mit verdünnter Salzsäure (wobei der größte Theil des darin enthaltenen Kalks ausgezogen wurde), und theilte auch einige von Croft erhaltene Resultate (III) mit : Wilsonit.

	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$MgO$	$CaO$	$KO$	$NaO$	$HO^*)$	Summe
I)	47,50	81,17	4,25	1,51	9,22	0,82	5,50	99,97
II)	47,70	81,22	4,14	0,89	9,88	0,95	5,85	99,18
III)	47,42	84,80	0,78	0,42				

\*) Glühverlust.

(1) Wien. Acad. Ber. XV, 242. — (2) Aus Logan's Rep. Geol. Surv. Canada, 1852-1853, 168 in Sill. Am. J. [2] XIX, 368. — (3) Pogg. Ann. XCIV, 434. Vgl. Jahresber. f. 1852, 857; f. 1854, 829. — (4) Jahresber. f. 1854, 889. — (5) Phil. Mag. [4] IX, 382; Sill. Am. J. [2] XIX, 428; J. pr. Chem. LXV, 508.

Wilsonit.

Hunt war geneigt, das Mineral als zu den Feldspathen gehörig zu betrachten, auch nach den Winkeln der Spaltungsrichtungen, wie sie ihm von Chapman mitgetheilt waren. Wir geben diese nicht an, weil Chapman (selbst später fand, daß er Zusammensetzungsflächen und Spaltungsflächen gehalten habe. Seine neueren Untersuchungen ergaben ihm, daß, einer von Dana aufgestellten Vermuthung entsprechend, der Wilsonit ein verändertes Scapolith zu sein scheint; er beobachtete nun Spaltbarkeit nach zwei diagonal zu einander gestellten quadratischen Prismen, parallel deren Axe Zusammenwachsung von Krystallindividuen stattfindet.

Prehnitoid.

Als Prehnitoid bezeichnet C. W. Blomstrand (ein in den äußeren Eigenschaften dem Prehnit sehr ähnliches blaßgrünes Mineral, welches zwischen Kingsberg und dem Solberg bei Wexiö in dem grob krystallinischen Hornblendegestein theils Klüfte ausfüllt, theils krystallinisch derb, strahlig und stänglich in die Hornblende eingebettet ist, das spec. Gew. 2,50, die Härte 7 ergab, auf dem Bruch glasglänzend und unvollkommen muschlig ist, vor dem Löthrohr leicht zu weißem Email schmilzt, und von Salzsäure sowohl vor als nach dem Glühen nur unbedeutend angegriffen wird. Im Mittel aus 5 Analysen ergab sich die Zusammensetzung :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	NaO	KO	MgO	FeO	MnO	Glühverlust	Summe
56,00	22,45	7,79	10,07	0,46	0,86	1,01	0,18	1,04	99,86

Das Sauerstoffverhältniß  $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3 : \text{RO}$  ist = 29,1:10,5:5,3 = 6:2:1, und Blomstrand giebt dem entsprechend dem Mineral die Formel  $3[(\text{CaO}, \text{NaO}), \text{SiO}_2] + 2\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_2$ .

Alvit.

Alvit nennen D. Forbes und T. Dahl (3) ein auf

(1) Sill. Am. J. [2] XX, 269. — (2) Aus Oefvers. af Akad. Förhandl. 1854, Nr. 9, 296 in J. pr. Chem. LXVI, 157. — (3) Aus Nyt Magaz. för Naturvidensk. VIII, 3, 218 in J. pr. Chem. LXVI, 446.

Alve, Helle und Narestö (in der Umgegend Arendal's) in quadratischen, dem Zirkon ähnlichen Krystallen vorkommendes Mineral, von splittrigem Bruch, der Härte 5,5, dem spec. Gew. 3,60 bis 3,46, röthlich-brauner (durch Verwitterung oft graulich-brauner) Farbe; es ist fettglänzend, undurchsichtig, an den Kanten durchscheinend; es ist in der Zange unschmelzbar und etwas heller sich färbend, giebt mit Borax ein in der Hitze grünlich gelbes, kalt farbloses Glas, mit Phosphorsalz ein gelbes, bei dem Abkühlen grün und kalt farblos werdendes Glas, wird nicht durch Säuren, selbst nicht nach Behandlung mit rauchender Flußsäure zersetzt; nach dem Schmelzen mit saurem schwefels. Kali bleiben Kieselsäure und Thonerde in Wasser ungelöst. Eine mit wenig Material ausgeführte vorläufige Analyse ergab:

Alvit.

$SiO_2$	YO	ThO?	CaO	$Zr_2O_3$	$Al_2O_3$	$Be_2O_3$	$Ce_2O_3$	$Fe_2O_3$	HO	Cu, Sn	Summe
20,83	22,01	15,18	0,40	8,92	14,11		0,27	9,66	9,32	Spur	97,24.

Schill (1) fand in dem Leucit vom Kaiserstuhl-Gebirge:

Leucit.

55,01  $SiO_2$ ; 24,71  $Al_2O_3$ ; 5,61 CaO; 13,60 KO (Summe 98,93).

Nach Damour (2) soll der Euklas wesentlich wasserhaltig sein; er giebt, als Resultat von 4 Analysen, die Zusammensetzung:

Euklas.

$SiO_2$	$Al_2O_3$	BeO	CaO	FeO	SnO	HO	Fl	Summe
41,63	34,07	16,97	0,14	1,08	0,34	6,04	0,38	100,60

und, als die Verhältnisse der wesentlichen Bestandtheile ausdrückend, die Formel  $6 BeO, 3 Al_2O_3, 4 SiO_2 + 3 HO$ .

Kokscharow (3) fand durch genaue Messungen an einem Nephelinkrystall vom Monte Somma, welcher die Flächen  $OP.P.2P.\infty P.\infty P.2$  zeigte, den Endkanten-

Nephelin.

(1) Aus G. Leonhard's Mineralien Badens, 2. Aufl., 22 in Jahrb. Miner. 1855, 560. — (2) Compt. rend. XL, 942; J. pr. Chem. LXVI, 154; Pharm. Centr. 1855, 396. — (3) Materialien zur Mineralogie Russlands, II, 155.



**Nephelin.** winkel von  $P = 139^{\circ}17'$  und damit in Uebereinstimmung  $P : \infty P = 134^{\circ}5',25$ . Für  $P$  ist somit der Winkel an den Seitenkanten  $= 88^{\circ}11'$ , das Verhältniß der Nebenaxen zur Hauptaxe  $= 1 : 0,8389$ .

**Orthoklas.** Einer Angabe Kane's (1) entgegen, daß die Feldspathe in den Grafschaften Dublin und Wicklow in Irland fast stets Natron-Feldspathe seien, behauptet Galbraith (2), daß diese Feldspathe vorzugsweise Kali enthalten. Er untersuchte Feldspath I aus den Brüchen von Dalkey (Dublin), II vom Three-Rock-Berg (Dublin), III von Lough-Bray (Dublin), IV von Lough-Dan (Wicklow), V von Glenmacanass (Wicklow), VI von Glendalough (Wicklow), VII von Glenmalur (Dublin) mit folgenden Resultaten :

	Spec. Gew.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	KO	NaO	Glüh-verlust	Summe
I)	2,540	64,00	18,11	0,57	Spur	12,73	3,00	0,55	98,96
II)	2,562	65,40	17,71	1,77	Spur	10,68	3,26	0,69	99,51
III)	2,554	65,44	18,86	—	0,80	12,34	2,73	0,52	100,19
IV)	2,559	65,05	17,72	Spur	0,28	18,42	2,75	0,36	99,53
V)	2,553	64,19	18,39	0,84	0,70	11,39	2,95	0,58	98,54
VI)	2,453	63,60	18,84	0,40	Spur	14,33	1,92	0,60	99,69
VII)	2,560	64,48	19,04	1,02	Spur	10,74	2,64	0,78	99,70

F. M. Jennings (3) bestreitet, daß dieses die Zusammensetzung der Feldspathe der genannten Districte im Allgemeinen sei, und stützt sich auf eine Analyse D. Campbell's, wonach im Granit vom Three-Rock-Berg, nach sorgfältiger Beseitigung des beigemengten Glimmers, 3,02 pC. KO und 3,98 NaO gefunden wurden. Bezüglich der weiteren Discussion zwischen Galbraith (4) und Jennings (5) müssen wir auf die unten angegebenen Aufsätze verweisen. Vgl. auch den Bericht über chemische Geologie bei Granit.

(1) Proceedings of the R. Irish Acad. V, 351. — (2) Phil. Mag. [4] IX, 40; Pharm. Centr. 1855, 101; J. pr. Chem. LXIV, 435. — (3) Phil. Mag. [4] IX, 511; J. pr. Chem. LXVI, 476; Pharm. Centr. 1855, 541. — (4) Phil. Mag. [4] X, 115. 420. — (5) Phil. Mag. [4] X, 365.

Jenzsch (1) untersuchte einen lithionhaltigen Orthoklas, welcher im Gneuse bei Radeberg in Sachsen in der Nähe eines Diorit-Ganges vorkommt. Derselbe ist blaß smalteblau bis milchweiß, hat die Härte = 6 und das spec. Gew. 2,548. Er ergab :

$SiO_2$	$Al_2O_3$	$MgO$	$KO$	$NaO$	$LiO$	Glüh- verlust *)	Summe
65,24	20,40	0,84	12,85	0,27	0,71	0,52	100,83.

\*) Fluor, Borsäure.

Scheerer (2) beschrieb einen eigenthümlichen Feldspath von Zinnwald. Derselbe spaltet rechtwinkelig, hat 2,545 spec. Gew., weiße Farbe, Glasglanz auf beiden Hauptspaltungsrichtungen, ist sehr durchscheinend, enthält Kieselerde, Thonerde und von Alkalien nur Kali. Er ist, aufser nach  $OP$  und (besonders deutlich)  $(\infty P \infty)$  auch nach den zwei Richtungen des Prisma's  $\infty P$  mit gleicher Deutlichkeit spaltbar; letztere beiden Spaltungsflächen zeigen eigenthümlichen Seideglanz, davon herrührend, daß die Krystalle aus einer Zusammenhäufung parallel gestellter stängeliger Individuen bestehen. Die Winkel von  $\infty P$  und der Winkel der schiefgeneigten Axen scheinen etwas anders zu sein, als bei dem normalen Orthoklas.

T. S. Hunt (3) hat mehrere Feldspathe aus dem Hypersthen-Fels von Canada untersucht (vgl. Andesin und Labrador). Er neigt der Ansicht zu, daß zwischen Albit und Anorthit eine Reihe intermediärer Feldspathe, durch Mischung jener zwei Grenzglieber in veränderlichen Verhältnissen, existire, und daß die als Vosgit, Labradorit, Andesin und Oligoklas bezeichneten Mineralien als solche intermediäre Mischungen, nicht aber als scharf bestimmte Species zu betrachten seien.

Triklinometrischer  
Feldspath.

(1) Pogg. Ann. XCV, 804; J. pr. Chem. LXV, 379; Pharm. Centr. 1856, 526. 577. — (2) Aus d. Berg- u. Hüttenm. Zeitung 1855, 228 in Jahrb. Miner. 1856, 49. — (3) Phil. Mag. [4] IX, 354; J. pr. Chem. LXVI, 149.

Labrador.

C. W. Blomstrand (1) fand in dem Labrador, welcher am nördlichen Abhang von Linderöds-Berggrücken, nicht weit von Ulatutan zwischen Lund und Christianstadt, theils lose, theils in festem Gestein in guten violetten bis grauen Krystallen von 2,68 spec. Gew. vorkommt, im Mittel aus 3 Analysen :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	KO	NaO	Summe
53,82	26,96	1,43	11,20	0,20	1,34	5,00	99,95,

der Formel (CaO, NaO), SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> entsprechend.

G. vom Rath (2) untersuchte Labrador : I bläulich-grauen aus dem Hypersthenit von Neurode in Schlesien, spec. Gew. 2,715 ; II bläulichweißen aus einer Gabbro-varietät ebendaher, spec. Gew. 2,707 ; III graulichweißen Labrador, gleichfalls aus Gabbro von jener Gegend, dem s. g. Forellenstein von Volpersdorf, spec. Gew. 2,709 (trotz des frischen Ansehens des letzteren Minerals vermuthet vom Rath, da die Mischung desselben der Labrador-formel nicht entspricht, es möge schon verändert sein). Die Analysen ergaben :

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	KO	NaO	Glüh-verlust	Summe
I)	52,55	28,32	2,44	11,61	0,48	0,64	4,52	0,62	101,18
II)	50,31	27,31	1,71	10,57	0,78	1,55	4,81	2,20	99,24
III)	47,05	30,44	1,56	16,53	0,09	0,78	2,10	1,87	100,42

T. S. Hunt (3) untersuchte ein Feldspathgestein aus dem Bezirk Château Richer bei Quebec, welches blafs-grünlich oder bläulich-grau, mit einzelnen röthlichen Körnern, und feinkörnig ist, auf den Spaltungsflächen Glasglanz, sonst Wachsglanz zeigt ; eine grünlich-graue Probe gab das spec. Gew. 2,681 und die Zusammensetzung I. Ferner untersuchte er einen bläulich-weißen, körnigen, durchscheinenden Feldspath von Rowdon im District Montreal (II), von

(1) Aus Oefvers. af Akad. Förhandl. 1854, Nr. 9, 296 in J. pr. Chem. LXVI, 158 (wo die Winkelmessungen aber nicht angegeben sind). — (2) Pogg. Ann. XCV, 588 ; J. pr. Chem. LXVI, 447. — (3) In der S. 943 angef. Abhandl.

2,691 spec. Gew.; einen grünlich-grauen bis bläulich-grauen Feldspath von Morin daselbst (III), von 2,684 bis 2,695 spec. Gew.; und einen lavendelblauen Feldspath aus einem bei Drummond in West-Canada gefundenen Gerölle (IV), von 2,697 spec. Gew. (Hunt's Ansicht über die zum Labrador gezählten Feldspathe vgl. S. 943.)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	KO	NaO	Glüh- verlust	Summe
I)	55,80	26,90	1,53	9,01	0,27	0,86	4,77	0,45	99,59
II)	54,45	28,05	0,45	9,68	—	1,06	6,25	0,55	100,49
III)	54,20	29,10	1,10	11,25	0,15	3,80 *)		0,40	100,00
IV)	54,70	29,80	0,36	11,42	Spur	0,32	2,44	0,40	99,35

\*) aus der Differenz.

G. vom Rath (1) untersuchte den Saussurit aus dem Grünstein bei Neurode in Schlesien. Derselbe zeigt sich dem äußeren Ansehen nach kaum vom Labrador verschieden, hat dieselbe Spaltbarkeit, Härte und Zwillingsverwachsung, ist aber gewöhnlich porcellanweiß, weniger glänzend und von größerem spec. Gew. Eine Varietät von 2,991 bis 2,998 spec. Gew. ergab bei der Analyse :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	KO	NaO	Glüh- verlust	Summe
50,84	26,00	2,78	14,95	0,22	0,61	4,68	1,21	101,24,

woraus sich keine einfache Formel für dieses Mineral ableiten läßt. Bestimmt widerspricht vom Rath dem, daß man es als umgeänderten Labrador betrachten könne.

T. S. Hunt (2) untersuchte mehrere triklinometrische Feldspathe aus dem Bezirk Château Richer in der Nähe von Quebec, welche nahezu die dem Andesin beigelegte Zusammensetzung ergaben (vgl. S. 943). I, II und III sind fleischrothe, in Röthlich, Grünlich und Graulich-Braun übergehende Feldspathe; glasglänzend; von Härte 6, spec. Gew. 2,667 bis 2,674. IV ist die grünliche Grundmasse, welche die vorhergehenden Krystalle einschließt; sie ist

(1) Pogg. Ann. XCV, 555; J. pr. Chem. LXVI, 450. — (2) In der S. 943 angef. Abhandl.

**Andesin.** feinkörnig und die Körner zeigen die Spaltbarkeit, den Glanz und die Härte des Feldspaths; spec. Gew. 2,665 bis 2,668. Ferner analysirte Hunt einen lavendelblauen, ins Sapphirblaue neigenden, durchscheinenden, glasglänzenden Feldspath von La Chute am Rivière du Nord in Canada, von 2,687 spec. Gew., mit den unter V angegebenen Resultaten.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	KO	NaO	Glüh- verlust	Summe
I)	59,55	25,62	0,75	7,73	Spur	0,96	5,09	0,45	100,15
II)	59,85	25,55	0,65	6,94	0,11	0,96	5,09	0,80	99,45
III)	59,80	25,39	0,60	7,78	0,11	1,00	5,14	—	99,82
IV)	58,50	25,80	1,00	8,06	0,20	1,16	5,45	0,40	100,57
V)	58,15	26,09	0,50	7,78	0,16	1,21	5,55	0,45	99,89

In der Gegend von Château Richer sind Mauern aus einem Feldspathgestein aufgeführt, das noch nicht anstehend gefunden wurde. Die Grundmasse ist grobkörniger, hell-röthlichgrauer, glasglänzender Feldspath; die eingewachsenen, oft sehr grossen Feldspathkrystalle haben die Härte = 6 und das spec. Gew. 2,680 bis 2,692, sind glasglänzend, blafs lavendelblau. In verschiedenen solchen Krystallen (I, II, III) fand Hunt:

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	KO	NaO	Glüh- verlust	Summe
I)	57,20	26,40	0,40	8,34	0,84	5,83	0,65	99,66
II)	57,55		27,10	8,78	0,79	5,88	0,20	99,75
III)	57,85		27,80	?	?	?	0,25	

**Bytownit.** Thomson's Bytownit ist nach T. S. Hunt (1) ein Gemenge von Anorthit mit etwas Quarz, oder wahrscheinlicher eine Mischung verschiedener Feldspathe (vgl. S. 943).

**Hyalophan.** Hyalophan nennt Sartorius von Waltershausen (2) ein im Dolomit des Binnenthals im Wallis vorkommendes Mineral. Dieses ist weifs bis wasserhell; Härte zwischen 6 und 7; spec. Gew. 2,77 bis 2,83; Krystallform

(1) Sill. Am. J. [2] XIX, 429; vgl. Jahresber. f. 1851, 783. —

(2) Pogg. Ann. XCIV, 134; J. pr. Chem. LXIV, 446; Jahrb. Miner. 1855, 737.

monoklinometrisch, der des Adulars sehr ähnlich ( $\infty P.0 P.$  Hyalophan.  
 $+ P \infty$ , manchmal mit ( $\infty P \infty$ );  $\infty P : (\infty P \infty) = 120^\circ 36'$ ;  
 $0 P : \infty P = 112^\circ 0'$ ;  $0 P : + P \infty = 130^\circ 56'$ ); Spaltbarkeit  
 sei vollkommen parallel  $+ P \infty$ . Die Analyse ergab :

$SiO_2$	$Al_2O_3$	$CaO$	$MgO$	$NaO$	$BaO$ (u. $SrO$ ?)	$SO_2$	$HO$	Summe
24,127	49,929	1,570	0,420	5,742	14,408	2,702	0,650	99,548

und Sartorius stellt die Formel  $5(3 Al_2O_3, SiO_2) + 3(2 RO, SiO_2) + BaO, SO_2$  auf.

Jenzsch (1) fand bei nochmaliger Untersuchung des Weissiglit.  
 Weissigits (2) I für den älteren fleischrothen (spec. Gew. 2,552) und II für den jüngeren blafs-rosenrothen bis röthlich-weißen (spec. Gew. 2,53 bis 2,55; er komme wohl meist als Pseudomorphose nach Laumontit vor, und die früher beschriebenen grossen Krystalle seien solche Pseudomorphosen) :

	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$MgO$	$CaO$	$KO$	$LiO$	$Fl, Glühverlust$	Summe
I)	65,00	19,54	1,61	0,19	12,69	0,56	0,35	99,94
II)	65,31	19,71	—	nicht bestimmt			0,55	

Jenzsch findet den Weissiglit in chemischer Beziehung dem Feldspath von Radeberg (vgl. S. 943) am nächsten stehend, mit welchem er indeß dem äusseren Habitus nach nicht zu identificiren sei.

Kokscharow (3) hat über den Glimmer im Allgemeinen, namentlich aber über die in Rußland vorkommenden Formen des zweiaxigen Glimmers, Mittheilungen gemacht, und diese durch eine Reihe instructiver Zeichnungen erläutert. Daß Kokscharow den zweiaxigen Glimmer, nach den von ihm an einer Varietät vom Vesuv angestellten genauen Messungen, als rhombisch, mit parallelfächiger Hemiedrie der Pyramiden, betrachtet und welches Grundverhältniß der Axen er dafür annimmt, wurde bereits, nach vorläufigen Mittheilungen, im vorhergehenden Jahres-

Zweiaxiger  
Glimmer.

(1) Jahrb. Miner. 1855, 800; Chem. Centr. 1856, 77. — (2) Jahresber. f. 1853, 803; f. 1854, 829. — (3) Materialien zur Mineralogie Rußlands, II, 113 ff.

Zweiaxiger  
Glimmer.

bericht besprochen (1). Hieran anschliessend, zählen wir die von Kokscharow an russischem zweiaxigem Glimmer gefundenen Formen auf (die von ihm als zweifelhaft betrachteten sind mit einem Fragezeichen bezeichnet) :  $P$ ,  $2P$ ,  $\frac{1}{2}P$  (?),  $\frac{1}{3}P$  (?) (diese Pyramiden treten nur als Hemipyramiden auf);  $\infty P$ ;  $2\check{P}\infty$  (?),  $\frac{1}{2}\check{P}\infty$ ;  $\frac{1}{3}\bar{P}\infty$  (?; auch nur hemiëdrisch auftretend);  $0P$ ,  $\infty\check{P}\infty$ ,  $\infty\bar{P}\infty$ . Ausführlich bespricht Kokscharow noch den Glimmer aus der Umgegend von Katharinenburg, wo auch Lithionglimmer oder Lepidolith vorkommt, Glimmer von der Ostseite des Ilmensee's im Ilmengebirge, aus dem Gouvernement Archangel, vom Flusse Slüdianka aus der Umgegend des Baikal-Sees, aus dem Tunskinsker Gebirge, vom Flusse Onon im Nertschinski'schen, aus Finnland u. a. Localitäten. Wir müssen bezüglich der Einzelheiten auf das Original verweisen, wo auch das aus früheren Untersuchungen, namentlich in chemischer Beziehung, über diese Glimmer Bekannte sich zusammengestellt findet.

Kjerulf (2) analysirte I tombakbraunen Glimmer aus einem Lavablock der Eifel, darin mit dem S. 926 besprochenen Augit und brauner Hornblende vorkommend und wohl aus ersterem entstanden; II grüne Glimmerkrystalle aus Auswürflingen des Vesuvs (die durchsichtigen Glimmerkrystalle enthielten einen symmetrisch gestellten sechsseitigen Kern, und in dessen Mitte Körner von Quarz und anscheinend von Augit); III Glimmer aus einem milden Glimmerschiefer von Bräunsdorf in Sachsen, der nach der Entfernung der Granaten aus Nichts als graulich-weißem Glimmer bestand; IV silberweißen Glimmer aus einem granathaltigen Glimmerschiefer von Orawitza im Banat; V einen mit vielen Quarzlamellen, welche mechanisch abgesondert wurden, bei Tagilsk im Ural vorkommenden Glimmer. Die Analysen ergaben :

(1) Jahresber. f. 1854, 834. — (2) Aus Nyt Magaz. för Naturvidensk. VIII, 2, 173 in J. pr. Chem. LXV, 187.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	KO	NaO	Glühverlust	Summe
I)	43,104	15,053	23,254	10,817	0,813	4,620	0,817	1,498	101,003 *)
II)	44,63	19,04	4,92	20,89	—	6,97	2,05	0,17	98,67
III)	48,72	21,80	15,52	1,28	—	4,46	2,23	5,26	99,27
IV)	50,88	26,69	8,48	1,19	—	4,52	2,72	4,19	98,67
V)	56,99	18,98	9,02	0,75	4,90	3,00	2,59	2,48	99,62 **)

\*) inclus. 1,037 unreiner Titansäure. — \*\*) inclus. 0,91 Titansäure.

Die von Kenngott (1) ausgesprochene Ansicht, daß (Phlogopit.) das von Shepard und Dana als Phlogopit bezeichnete Mineral (2) nicht mit dem von Breithaupt so benannten identisch und daß es nicht optisch zweiaxig sei, ist von Dana und von Silliman d. j. (3) berichtigt worden.

Heintz (4) machte Mittheilungen über den Margarit (Margarit o. Periklimmer.) aus dem Pfischthal in Tyrol und ein mit ihm vorkommendes grünes Mineral. Nach Girard's Bestimmung ist die Krystallform des ersteren anscheinend der des Glimmers gleich (wie hexagonal aussehende Tafeln), aber an allen Krystallen zeigt sich auf der basischen Fläche eine einfache, einer Kante parallele Streifung, und an dieser Kante tritt eine zur basischen Fläche rechtwinkelig stehende Fläche vorherrschend, einige geneigte Flächen untergeordnet auf; an den andern Kanten zeigen sich nur geneigte Flächen vereinzelt auftretend, so daß es unentschieden bleibt, ob die Krystalle rhombisch oder monoklinometrisch sind. Die unter Heintz' Leitung von Faltin ausgeführte Analyse ergab :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fl	KO	NaO	HO	Summe
29,57	52,68	1,81	10,79	0,64	0,13	0,44	0,74	8,20	99,75.

Heintz bemerkt, daß man hiernach die Formel  $4(Al_2O_3, SiO_2) + (3RO, SiO_2) + 3HO$  ableiten könne.

Das den weißen Margarit begleitende und in ihn eingewachsene dunkelgrüne Mineral bildet denen des Margarits ähnliche, doch kleinere und undeutlichere Krystalle; es

(1) Mineralogische Notizen XIII (Wien. Acad. Ber. XII, 701). —

(2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 726. — (3) Sill. Am. J. [2] XIX, 366. —

(4) Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. V, 301.



wird beim Glühen undurchsichtig ohne zu schmelzen, giebt mit Borax ein klares, in der Wärme gelbes, in der Kälte farbloses bis gelbes Glas, färbt mit Soda geschmolzen diese kaum merklich grünlich. Nach den unter Heintz' Leitung von Hetzer ausgeführten Bestimmungen enthält es, abgesehen von einer nicht bestimmten kleinen Menge Alkali :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Fl	HO	Summe
28,04	23,94	25,50	15,74	1,69	0,98	2,80	98,19
	22,48	25,91	15,61	1,17			

(Margarodit.)

S. Haughton (1) untersuchte mehrere irische Glimmer : I vom Three Rock-Berg in der Grafschaft Dublin (grau, durchsichtig, mit Flecken von bronzefarbenem oder schwarzem Glimmer; Winkel der optischen Axen  $53^{\circ}8'$ ); II vom Glendalough Thal, Grafschaft Wicklow (grau, silberglänzend, durchsichtig; spec. Gew. 2,793; Winkel der optischen Axen  $70^{\circ}4'$ ); III vom Leinster-Berg, Grafschaft Carlow (grau, silberglänzend, durchsichtig; Winkel der optischen Axen  $72^{\circ}18'$ ). Diese Glimmer bilden niedrige geraderhombische Combinationen  $OP \cdot \infty P$  oder  $OP \cdot \infty P \cdot \infty \bar{P} \cdot \infty$ ; an  $\infty P$  sind die Winkel  $60^{\circ}$  und  $120^{\circ}$ ; die Ebene der optischen Axen steht rechtwinkelig zu der Spaltungsfläche  $OP$  und fällt in die längere Diagonale dieser Fläche. Die Analysen ergaben :

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	KO	NaO	Glüh- verlust	Summe
I)	48,47	31,42	4,79	1,88	1,18	10,71	1,44	5,48	99,77
II)	44,71	31,13	4,69	1,09	0,90	9,91	1,27	6,22	99,92
III)	44,64	30,18	6,35	—	0,72	12,40	Spur	5,32	99,61

Haughton betrachtet diese Glimmer als wesentlich wasserhaltig und, mit der Formel  $RO, SiO_3 + 2(R_2O_3, SiO_3) + 2HO$ , als Margarodit; er betrachtet sie als Beweise, dafs diese Glimmerabtheilung aufrecht zu halten sei.

(1) Phil. Mag. [4] IX, 272; J. pr. Chem. LXV, 381; Pharm. Centr. 1855, 395.

Astrophyllit nennt Scheerer (1) eine in sehr grobkörnigem Zirkon-Syenit bei Brevig, zusammen mit schwarzem sechsseitigem Glimmer, vorkommende Glimmerart. Das Mineral ist tombak- bis goldgelb, metallähnlich glänzend, von blättrig-strahligem Gefüge. Die Krystallform ist monoklinometrisch,  $OP \cdot (\infty P \infty) \cdot P 3 \cdot \frac{1}{2} P \infty$ ; das sonst bei den Glimmern auftretende Prisma  $\infty P$  von annähernd  $120^\circ$  zeigt sich nie. Die Krystalle sind spaltbar parallel  $OP$ , und stets in der Richtung der Klinodiagonale verlängert ausgebildet. Zwillinge kommen vor; nicht selten sind die strahlenförmigen Individuen stern- und blumenförmig gruppiert. Die Zusammensetzung wurde nur qualitativ ermittelt: Kieselerde, Thonerde, Eisenoxydul, Magnesia, Kali, Natron (Spur), Manganoxydul, Kalk und Wasser (etwa 3 pC.); Fluor fehlt.

(Astrophyllit.)

C. T. Jackson (2) analysirte den Allophan, welcher sich in den großen Kupferschwärze-Adern in Polk-County, Tennessee, als Ueberzug der Kupferschwärze findet. Derselbe kommt traubig und nierenförmig vor, anscheinend krystallinisch, ist honiggelb, zeigt Harzglanz und ist spröde. Jackson fand darin:

Wasserhaltige Silicate mit Basen  $R_2O_3$ . Allophan.

37,7 HO; 41,0  $Al_2O_3$ ; 19,8  $SiO_2$ ; 0,5 CaO; 0,2 MgO; Spuren v.  $PO_4$  (Summe 99,2).

Hypoxanthit nennt Rowney (3) das sonst als Terra Sienna bezeichnete braungelbe, nach dem Glühen kastanienbraune Farbmateriale, welches durch Salzsäure nicht angegriffen wird und dessen spec. Gew. er zu 3,46 bestimmte. Er fand darin:

Hypoxanthit.

$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	CaO	MgO	HO	Summe
11,14	9,47	65,85	0,58	0,08	18,00	99,52

und schlägt dafür die Formel  $4(Fe_2O_3, Al_2O_3), SiO_2 + 6 HO$  vor.

(1) Aus d. Berg- u. Hüttenm. Zeitung 1854, Nr. 29, 240 in Jahrb. Miner. 1856, 42. — (2) Sill. Am. J. [2] XIX, 119; J. pr. Chem. LXIV, 454. — (3) Aus Edinb. new Phil. Journ., new series, II, 806 in Pharm. Centr. 1855, 879.

Wasser-  
haltige  
Silicate  
mit Basen  
RO.  
Pektolith.  
(Stellit.)

Nach M. F. Heddle und R. P. Greg (1) ist Thomson's Stellit von Kilsyth in Schottland bestimmt identisch mit Pektolith, sowie mit letzterem auch Thomson's Wollastonit von demselben Fundort, Shepard's Stellit und Breithaupt's Osmelit identisch sind. Sie analysirten I Pektolith vom Castle Rock bei Edinburgh (Thomson's Wollastonit; durchscheinend, strahlig-krystallinisch in kugeligen Massen im Trapp vorkommend;  $\alpha$  eine weniger reine,  $\beta$  eine reinere Varietät); II von Ratho bei Edinburgh (bläulich-grün; faserig und strahlig-krystallinisch in kugeligen Massen  $\alpha$  von 2,881 spec. Gew., selten in deutlichen Krystallen  $\beta$  vorkommend); III von Knockdolian Hill bei Ballantrae in Ayrshire (in Kalkstein vorkommend, manchmal nadelförmig krystallisirt; spec. Gew. 2,778); IV von der Küste bei Girvan in Ayrshire (faserig krystallinisch, durchscheinend bis undurchsichtig; wohl die reinste Varietät); V von Talisker in Skye. Die Analysen gaben:

		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	NaO	KO	HO
I	$\alpha$	55,12	0,30	0,52	33,36	—	7,85	0,36	3,13
	$\beta$	53,06	0,46	—	33,48	—	9,98	0,29	?
II	$\alpha$	52,53	0,88	—	32,79	Spur	9,75 *)	—	3,04
	$\beta$	52,58	1,46	—	33,75	—	9,26	—	2,80
III)		53,24	1,00 **)	—	32,22	—	9,57	—	3,60
IV)		53,48	0,05	0,1	34,38	Spur	9,88	0,36	3,26
V)		53,82	2,73 **)	—	29,88	—	9,55	—	3,76

\*) mit etwas Kalk. — \*\*) Thonerde, Eisenoxyd, Magnesia und Kalk.

Heddle und Greg geben noch mehrere Fundorte des Pektoliths in Schottland an. Sie sprechen sich gegen Frankenheim's Ansicht aus, daß dieses Mineral als wesentlich wasserfrei und als eine Hornblendeart zu betrachten sei; sie selbst nehmen die Formel  $3(\text{NaO}, \text{SiO}_2) + 4(3\text{CaO}, 2\text{SiO}_2) + 3\text{HO}$  an. Das mittelste Glied derselben ist die Zusammensetzung des Wollastonits (Tafelspaths) und mit der Form dieses Minerals fanden sie auch die Krystalle des Pektoliths übereinstimmend.

(1) Phil. Mag. [4] IX, 248; J. pr. Chem. LXVI, 144. Vgl. Jahresber. f. 1849, 759.

Nach Saemann (1) war ein von ihm untersuchter <sup>(Gyrolith.)</sup> Gyrolith mit einem anderen Mineral gemengt, welches alle Eigenschaften des Pektoliths zeigte; er vermuthet, dafs der Pektolith durch Verlust seines Alkalis blättrig und zu Gyrolith, durch Verlust seines Kalks zu Okenit wird.

Rammelsberg (2) fand in einem amorphen braunen <sup>Kieselkupfer.</sup> Kupfererz von Zamelahuacan in Mexico: <sup>(Kupferpecherz.)</sup>

SiO <sub>2</sub>	CuO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO, MgO	HO	Summe
27,74	86,07	17,46	0,40	16,70	98,87.

Er ist der Meinung, dafs das Erz ein Gemenge von Kieselkupfer mit Brauneisenstein sei, und stimmt der Ansicht bei, dafs das s. g. Kupferpecherz, dem man es zurechnen mufs, kein selbstständiges Mineral, sondern immer ein derartiges Gemenge sei.

H. J. Brooke (3) machte Mittheilung über ein silber- <sup>Neues Silber-</sup>haltiges Mineral aus Mexico, welches dunkelgraue erdige <sup>mineral?</sup> Massen von wechselnder Härte bildet und in Kalkstein und Quarz in Begleitung von Kupferlasur sich findet. R. Phillips hatte es für ein Carbonat gehalten, aber nach der Untersuchung von R. Smith stammt der Kohlensäuregehalt von eingemengtem Kalkspath und Kupferlasur. Die analytischen Bestimmungen des Letzteren gaben:

Ag	Sb	S	Se	AgCl	CuO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	CO <sub>2</sub>	HO*)	Summe
16,09	7,82	1,41	2,81	1,26	10,46	45,56	2,06	2,21	1,72	2,92	8,80	97,61
—	7,50	—	—	—	—	—	—	—	—	3,04	—	—
17,18	7,28	1,84	3,58	2,67	8,61	41,81	4,04	2,88	—	—	—	—

\*) wovon 0,99 hygroscopisches Wasser.

Essigsäure zieht den ganzen Kupfergehalt und Kalk aus. Brooke betrachtet das Erz, welches wohl ein Gemenge ist, als ein neues Mineral.

Dem Nickel-Gymnit (4) steht nach T. S. Hunt (5) <sup>Nickel-Gym-</sup> <sup>nit?</sup>

(1) Sill. Am. J. [2] XIX, 861. — (2) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. VI, 677. — (3) Phil. Mag. [4] X, 436; J. pr. Chem. LXVII, 190; Chem. Centr. 1856, 28. — (4) Jahresber. f. 1852, 864. — (5) Sill. Am. J. [2] XIX, 417; J. pr. Chem. LXVI, 474.

Nickel-Gym-  
nit?

ein auf der Michipicoten-Insel im oberen See, zusammen mit Arseniknickel  $Ni_2As$  und Domeykit  $Cu_4As$ , vorkommendes Mineral nahe; est ist erdig, mit muschligem Bruch, hat kaum Härte 2, ist gelblichgrün bis olivengrün, an den Kanten durchscheinend, zerfällt in Wasser; Bonner fand darin :

$SiO_2$	$NiO$	$MgO$	$CaO$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$HO$	Summe
33,60	80,40 *)	3,55	4,09	8,40	2,25	17,10	99,39

\*) inclus. etwas Kobaltoxydul.

Wasser-  
haltige  
Silicate  
mit Basen  
 $R_2O_3$  und  $RO$ .  
Harmotom.  
Edingtonit.

Naumann (1) macht darauf aufmerksam, daß die Krystallform des Harmotoms möglicherweise quadratisch mit rhombotyper Hemiëdrie (vgl. S. 14) sein könne.

M. F. Heddle (2) untersuchte den Edingtonit genauer. Derselbe ist durchscheinend bis undurchsichtig; weiß, grau-lich-weiß, rüthlich; von 2,694 spec. Gew., kommt krystallisirt und derb vor, in Begleitung von Harmotom, Analcim, Kalkspath, Rubinglimmer und Pseudomorphosen von Grünerde nach Kalkspath und Cluthalit. Die Analyse ergab :

$SiO_2$	$Al_2O_3$	$BaO$	$CaO$	$NaO$	$HO$	Summe
36,98	22,63	26,84	Spur	Spur	12,46	98,91

und Heddle leitet daraus die Formel  $3(BaO, SiO_2) + 4(Al_2O_3, SiO_2) + 12HO$  ab.

(Glottalit.)

Heddle (3) hat die Vermuthung ausgesprochen, daß Thomson's Glottalit nur ein Gemenge von Edingtonit und Harmotom gewesen sei. Nach R. P. Greg (4), welcher Thomson's Original-exemplare prüfte, ist der derbe Glottalit dem Edingtonit sehr ähnlich, und der krystallisirte wohl Chabasit.

Tritomit.

D. Forbes (5) glaubt, daß die von Weibye (6) beschriebene Form des Tritomits sich vielleicht nicht auf das

(1) Pogg. Ann. XCVI, 580. — (2) Phil. Mag. [4] IX, 179; J. pr. Chem. LXV, 254; Pharm. Centr. 1855, 286. — (3) Phil. Mag. [4] IX, 181; J. pr. Chem. LXV, 255. — (4) Phil. Mag. [4] X, 118; J. pr. Chem. LXVI, 477. — (5) Aus Edinb. new Phil. Journ., new series, III, 59 in Chem. Centr. 1856, 137. — (6) Jahresber. f. 1849, 763.

von Berlin (1) analysirte Mineral bezieht; ein in Weibye's Tritomit.  
Besitz befindliches, als Tritomit bezeichnetes Exemplar fand  
Forbes dem Orangit ähnlicher, als dem von ihm unter-  
suchten Tritomit. Letzterer, von Wiborg in Brevig er-  
halten, ist blätterig wie Thorit und diesem überhaupt sehr  
ähnlich, von 3,908 spec. Gew., feingepulvert in Salzsäure  
leicht löslich. Die als mit Berlin's Resultaten überein-  
stimmend bezeichnete Analyse ergab :

SiO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	NaO	YO	LaO	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	HO	Summe
21,16 <sup>*)</sup>	3,95 <sup>**)</sup>	2,86	4,04	0,09	0,23	4,64	12,41	37,64	2,68	1,10	8,68	99,58

<sup>\*)</sup> a. a. O. steht 31,16. — <sup>\*\*)</sup> nebst Zinnoxid.

Haughton (2) analysirte Saponit I von Kynance Cove, Saponit.  
II von Gue Grease :

I)	42,47	SiO <sub>2</sub>	;	6,65	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	;	28,83	MgO	;	19,37	HO	(Summe 97,32)
II)	42,10	"		7,67	"		30,57	"		18,46	"	( " 98,80)

und leitet aus diesen Analysen das Atomverhältniß 6 SiO<sub>3</sub>,  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10 MgO, 14 HO und die Formel 5 (2 MgO, SiO<sub>3</sub>)  
+ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>3</sub>) + 14 HO ab.

Haughton (3) analysirte ferner I die rothe erdige, Silicate  
mit  
Hydraten.  
Serpentin.  
manchmal halbkrySTALLINISCHE Grundmasse des Serpentin-  
porphyrs von Kynance Cove; II Serpentin, aus dem Verd  
antique von Ballinahinch, Grafschaft Galway, sorgfältig  
ausgelesen, doch noch etwas innig beigemengten kohlen-  
Kalk enthaltend; III eruptiven blafsgrünen, ins Graue  
übergehenden Serpentin aus dem Zermatt-Thal; IV dunkel-  
grünen glänzenden Serpentin aus Syrien :

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	HO	CO <sub>2</sub>	Summe
I)	38,29	—	13,50	34,24	12,09	—	98,12
II)	40,12	Spur	3,47	40,04	13,36	2,00	98,99
III)	42,88	—	3,80	40,52	12,64	—	99,84
IV)	41,24	—	7,41	36,28	14,16	—	99,09.

Haughton glaubt, der Differenzen in den Resultaten

(1) Jahresber. f. 1849, 763. — (2) Phil. Mag. [4] X, 255; J. pr.  
Chem. LXVII, 384. — (3) Phil. Mag. [4] X, 258; J. pr. Chem. LXVII,  
383.

**Serpentin.** ungeachtet, diese doch alle durch die Formel  $5 \text{SiO}_2$ ,  $12 \text{RO}$ ,  $8 \text{HO}$  oder  $5 (2 \text{RO}, \text{SiO}_2 + \text{HO}) + (2 \text{RO}, 3 \text{HO})$  ausdrücken zu können.

Ueber Serpentinkrystalle vergl. bei Pseudomorphosen.

**(Pikrolith.)** Glocker (1) beschrieb das Vorkommen von Pikrolith in dem Augitgestein zwischen Barnsdorf und Schönau in Mähren. Derselbe ist blafs berggrün, flachmuschlig, zuweilen mit einer Tendenz zum Faserigen, dem Pikrolith von Reichenstein in Schlesien ganz ähnlich. Grimm fand darin :

42,29  $\text{SiO}_2$ ; 30,49  $\text{MgO}$ ; 9,98  $\text{FeO}$ ; 15,55  $\text{HO}$  (Summe 98,31).

**(Pseudophit.)** Pseudophit nennt Kenngott (2) ein bisher für Serpentin gehaltenes und diesem sehr ähnliches Mineral vom Berge Zdjár bei Aloysthal in Mähren. Es ist unkrystallinisch und dicht, mit unvollkommen muschligem Bruche im Großen und splitterigem Bruche im Kleinen, graulich oliven- bis pistaziengrün, an den Kanten durchscheinend, matt, milde; Strich weiß, Härte 2,5; spec. Gew. 2,75 bis 2,77. In Salzsäure ist es nur unvollkommen löslich. Die von C. v. Hauer ausgeführten Analysen ergaben :

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{MgO}$	$\text{HO}^*)$	$\text{HO}^{**})$
83,51	15,42	2,58	84,41	0,46	12,75
83,88	18,63		83,67	—	12,61

\*) Verlust bei 100°. — \*\*) Verlust beim Glühen.

Kenngott leitet aus dem Aequivalentverhältniß  $5 \text{SiO}_2$ ,  $2 \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $12 \text{RO}$ ,  $9 \text{HO}$  die Formel  $5 (\text{MgO}, \text{HO} + \text{MgO}, \text{SiO}_2) + 2 (\text{MgO}, \text{HO} + \text{HO}, \text{Al}_2\text{O}_3)$  ab.

**Leuchtenbergit.** Volger (3) hat Betrachtungen über den Leuchtenbergit und seine Begleiter, Hydrargillit, Granat, Perowskit, Magnetit, Talkapatit u. a., mitgetheilt, aus welchen er den Schluss zieht, daß das erstgenannte Mineral ein umgewandelter Talkglimmer sei.

(1) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt, VI. Jahrg., 1. Heft, 100. —

(2) Wien. Acad. Ber. XVI, 170. — (3) Pogg. Ann. XCVI, 414. 559.

Chlorophänerit nennt Jenzsch (1) ein in den Blasenräumen des Amygdalophyrs von Weissig in Sachsen vorkommendes Mineral, welches er früher (2) als Chlorophäit oder ein diesem ähnliches Mineral bezeichnet hatte. Es ist schwärzlichgrün, hat schmutzig-äpfelgrünen Strich, ist milde, besitzt geringe Härte und das spec. Gew. 2,684; vor dem Löthrohr ist es ziemlich leicht zu schwarzem magnetischem Glase schmelzbar, durch Salzsäure wird es sehr leicht zersetzt. Dünne Schliffe zeigen unter dem Mikroskop kleine doppelbrechende Krystallindividuen zu kleinen Gruppen an einander gehäuft, fächerförmig aus einander laufend. Die wegen mangelnden Materials unvollständige Analyse ergab:

Chloro-  
phänerit.

HO	SiO <sub>2</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	KO	NaO
5,7	59,4	12,3	nicht quantitativ bestimmt.				

Jenzsch betrachtet das Mineral als der von Sartorius von Waltershausen (3) untersuchten Grünerde von Eskipfjord in Island am nächsten stehend.

Für den Kämmererit von Lancaster-County in Pennsylvanien giebt O. Dieffenbach (4) die Zusammensetzung:

Kämmererit.  
(Rhodochrom.)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	NaO, LiO	KO	HO	Summe
33,04	11,09	5,91	1,33	34,30	0,28	0,10	12,81	98,86

und die Formel  $3(\text{RO}, \text{SiO}_2) + 2(\text{R}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2) + 9(\text{MgO}, \text{HO})$ .

Nordenskiöld (5) hat den in Kalkbrüchen in Pargas in Finnland vorkommenden Chondroit krystallographisch untersucht. Die rhombischen Krystalle zeigen am häufigsten (abgesehen von untergeordneter auftretenden, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen) die Flächen  $\infty P$ ,  $\infty \dot{P} \infty$ ,  $\infty \bar{P} \infty$  und, wie + und – Flächen monoklinometrischer Pyramiden und Domen parallelfächig-hemiëdrisch auftretend, einerseits  $\frac{1}{2} \dot{P} \frac{1}{2}$  und  $\frac{1}{2} \dot{P} \infty$ , andererseits  $\dot{P} \frac{1}{2}$  und  $\dot{P} \infty$ . Das hemiëdrische Auftreten dieser Pyra-

Silicate  
mit Fluoriden,  
Boraten u. a.  
Chondroit.

(1) Jahrb. Miner. 1855, 798; Chem. Centr. 1856, 76. — (2) Jahresber. f. 1853, 898. — (3) Jahresber. f. 1853, 832 f. — (4) Jahrb. Miner. 1855, 534. — (5) Pogg. Ann. XCVI, 118.



**Chondrodit.** miden und Domen giebt den Krystallen den monoklinometrischen Habitus; gegen die Makrodiagonale liegen die Flächen entsprechend, wie gegen die Klinodiagonale eines monoklinometrischen Krystalls, geordnet. Das Verhältniß der Nebenaxen zur Hauptaxe bestimmte Nordenskiöld, nach der von ihm den Krystallen gegebenen Stellung, wie  $1 : 0,6417 : 1,0361$ ; es ist  $\infty P : \infty P = 114^{\circ}37'$ ,  $\infty P : \frac{1}{2} \bar{P} \frac{1}{2} = 159^{\circ}13'$ ,  $\infty P : \bar{P} \frac{1}{2} = 156^{\circ}17'$ ,  $\infty \bar{P} \infty : \frac{1}{2} \bar{P} \infty = 109^{\circ}3'$ ,  $\infty \bar{P} \infty : \bar{P} \infty = 136^{\circ}1'$ . Spaltbarkeit war nicht zu bestimmen; Zwillinge kommen seltener vor, mit der Zusammensetzungsfläche  $\infty \bar{P} \infty$ . Nordenskiöld sucht die Gestalt des Chondrodits auf die des Humits zurückzuführen (1), doch nicht in einfachster Weise; nach Dana (2) läßt sich eine Uebereinstimmung zwischen der Form des Chondrodits und der des zweiten Humit-Typus (3) befriedigender darthun, wenn man die von Nordenskiöld als Brachydiagonale gestellte Axe zur Hauptaxe nimmt.

**Leukophan.**

R. P. Greg (4) hat den Leukophan krystallographisch untersucht. Für dieses Mineral war bald rhombische, bald triklinometrische Form angenommen worden. Greg's (mit dem Anlegegoniometer ausgeführten) Messungen leiten ihn zur Annahme rhombischer Form, und er stützt sich dabei auch auf die von Descloizeaux und Brooke gemachten Angaben über das optische Verhalten dieses Minerals. Nach der von Greg gewählten Stellung zeigt der Krystall im Wesentlichen die Form eines niedrigen Rectangulär-Prisma's mit der basischen Fläche, die Combinationskanten abgestumpft durch zweierlei domatische Flächen, deren eine zu  $0 P$  unter  $118\frac{1}{2}^{\circ}$ , die andere unter  $117^{\circ}$  geneigt ist. Greg beobachtete sehr deutliche Spaltbarkeit parallel  $0 P$ ,

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 878 ff.; f. 1853, 884. — (2) Sill. Am. J. [2] XXI, 198. — (3) Jahresber. f. 1851, 807; f. 1852, 878 ff. — (4) Phil. Mag. [4] IX, 510. Bemerkungen von Dana vgl. Sill. Am. J. [2] XXI, 205.

und zwei weniger deutliche Spaltungsrichtungen mit der vorigen in Einer Zone liegend und zu ihr unter  $53\frac{1}{2}^\circ$  und unter  $90^\circ$  geneigt (letztere stumpft die Kanten des Rectangulär-Prisma's schief ab). Leukophan.

F. H. Schröder (1) hat, durch die Resultate von R. Hefs (2) veranlaßt, eine von ihm schon früher (3) veröffentlichte Untersuchung über das Krystallisationssystem des Datoliths nochmals mitgeteilt. Auch er fand die Neigung der beiden als schief zu einander stehend betrachteten Axen sehr nahe einem Rechten gleich (früher =  $89^\circ 40'$ ; nach Revision seiner früheren Messungen =  $89^\circ 54'$ ), und er hatte bereits ausgesprochen, man könne versucht sein, den Datolith als rhombisch mit parallelellflächiger Hemiëdrie zu betrachten, welche Deutung er aber noch nicht als gerechtfertigt anerkennt. Er beabsichtigt, nochmals möglichst vollständige Messungen an Datolithkrystallen anzustellen. Datolith.

Kenngott (4) beobachtete an einem dunkelblaugrünen durchsichtigen Turmalinkrystall aus Brasilien die äußere Form  $\infty P 2 \cdot \frac{\infty R}{2}$  (die Enden waren abgebrochen), während ein darin befindlicher Kern  $\frac{\infty R}{2}$ , in gleicher Stellung wie das an der äußeren Form vorkommende trigonale Prisma, zugleich mit dem (untergeordnet auftretenden) complementären trigonalen Prisma  $\frac{\infty R}{2}$  zeigte. Turmalin.

Nach R. P. Greg (5), welcher die Original Exemplare von Thomson's Zeuxit prüfte, scheint dieses Mineral nichts anderes als Turmalin zu sein. (Zeuxit.)

(1) Pogg. Ann. XCIV, 235. — (2) Jahresber. f. 1854, 851. — (3) Berg- u. Hüttenm. Zeitung 1853, Nr. 19 u. 20. — (4) Wien. Acad. Ber. XVI, 156. — (5) Phil. Mag. [4] X, 118; J. pr. Chem. LXVI, 477.

Titanate,  
Tantalate,  
Wolframate,  
Molybdate,  
Vanadate.  
Perowskit.

Damour (1) untersuchte Perowskit, welchen Hugard am Findelen-Gletscher bei Zermatt gesammelt hatte. Das Mineral kommt nierenförmig vor, ist strohgelb, honiggelb, orangegelb, manchmal ins Röthlich-Braune spielend, durchscheinend, in dünnen Stücken durchsichtig; unter der Lupe zeigt es vereinzelt Drusen mit farblosen würfelförmigen Kryställchen; der Bruch ist uneben, stellenweise sind zwei sich rechtwinkelig schneidende Spaltungsrichtungen unvollkommen zu erkennen; das Pulver ist weiß; das Mineral ritzt den Apatit und wird durch eine Stahlspitze geritzt; spec. Gew. 4,038; Zusammensetzung nach zwei Analysen der Formel  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$  entsprechend:

59,28	$\text{TiO}_2$	40,28	$\text{CaO}$	0,85	$\text{FeO}$	Spur v. $\text{MgO}$	(Summe 100,36)
59,17	"	39,61	"	1,44	"	" " "	( " 100,22)

Ytrotitanit.  
(Kalkhaut.)

D. Forbes und T. Dahl (2) fanden (in der Nähe von Arendal?) ein in Granit eingewachsenes derbes Stück Ytrotitanit von 15 bis 20 Pfund, mit Blätterdurchgängen die unter etwa  $138^\circ$  geneigt waren, der Härte 6,5, dem spec. Gew. 3,72, dunkelbrauner Farbe, glasartigem Glanz auf den Blätterdurchgängen, harzartigem Glanz auf dem Bruch, hell-schmutziggelbem Strich; das Mineral ist in der Zange unveränderlich und unschmelzbar, und verhält sich gegen Flussmittel wie Sphen. Ein undeutlich krystallisiertes in Orthoklas eingewachsenes Stück aus der Nähe von Narestö gab das spec. Gew. 3,519, ein hellgraulich braunes von Alve 3,603. Auf Arkerö fanden sich monoklinometrische Krystalle von 2 bis  $2\frac{1}{2}$  Pfund Gewicht; die Flächen, nach der von Dana (3) gewählten Deutung, sind  $\infty P. \infty P \infty . 0 P. + P. + 2 P. - 2 P. + 2 P \infty$ , die Neigungen (mittels des Anlegegoniometers bestimmt)  $\infty P$ :

(1) Ann. min. [5] VI, 512; Instit. 1855, 81; Bull. géol. [2] XII, 332; Jahrb. Miner. 1855, 839. — (2) Aus Nyt Magas. för Naturvidensk. VIII, 3, 213 in J. pr. Chem. LXVI, 444; aus Edinb. new Phil. Journ., new series, I, 62 in Pharm. Centr. 1855, 114 und Sill. Am. J. [2] XIX, 363. — (3) Sill. Am. J. [2] XIX, 363.

$\infty P \infty = 147^\circ$ ,  $+ P : + 2 P = 149^\circ$ ,  $\infty P \infty : + 2 P \infty$  Yttrotitanit.  
(Kollhaut.)  
 $= 125^\circ$ ,  $0 P : \infty P \infty = 122^\circ$ ,  $- 2 P : \infty P = 153\frac{1}{2}^\circ$ ,  
 $- 2 P : 0 P = 143\frac{1}{2}^\circ$ . Dana macht auf die Uebereinstimmung der Form und der Neigungen der Flächen mit dem am Sphen erhaltenen Resultaten aufmerksam; auch die am Yttrotantalit beobachteten Zwillinge sind denen des Sphens entsprechend. — Die Analyse ergab, in naher Uebereinstimmung mit den von Erdmann (1) und Scheerer (2) ausgeführten :

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Be <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	YO	FeO	MnO	Summe
31,83	28,84	8,08	0,52	19,56	4,78	6,87	0,28	99,41.

Forbes betrachtet die Titansäure als hier die Rolle einer Base spielend, wodurch das Verhältniß des Sauerstoffs in der Kieselsäure zu dem der Basen nahezu wie 2 zu 3 und die Formel dann wie die des Sphens ( $3RO$ ,  $R_2O_3$ ),  $\frac{1}{3} SiO_2$  wird. Diese Formel und die Ansicht, daß hier die Titansäure als Base fungire, war schon vorher von Dana (3) aufgestellt worden. Zu derselben Ansicht bezüglich der Uebereinstimmung des Yttrotitanits und des Sphens in Form und Formel kam auch Miller (4).

Nach Saemann (5) ist der Eukolit (6) rhombisch, Eukolit.  
mit einem Winkel von nahezu  $120^\circ$ , spaltbar nach 3 sich unter  $60^\circ$  schneidenden Richtungen und einer vierten zu den 3 vorhergehenden rechtwinkeligen; nach Damour sei er optisch zweiaxig.

D. Forbes und T. Dahl (7) fanden Euxenit bei Euxenit.  
Alve auf Tromøe (bei Arendal) in wahrscheinlich rhombischen Krystallen von starkem Glasglanz, ohne Spaltungsrichtungen, mit muschligem Bruch, Härte 6 und spec. Gew. 4,99 (spec. Gew. eines derben Stückes 4,89); die Krystalle

(1) Berzelius' Jahresber. XXV, 328. — (2) Pogg. Ann. LXIII, 459.  
— (3) Sill. Am. J. [2] XVIII, 130. — (4) Aus Edinb. new Phil. Journ., new series, III, 59 in Chem. Centr. 1856, 137. — (5) Sill. Am. J. [2] XIX, 359. — (6) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1208. — (7) Aus Nyt Magaz. för Naturvidensk. VIII, 3, 218 in J. pr. Chem. LXVI, 444.

**Euxenit.** sind immer mit einer dünnen grünlichgrauen Rinde überzogen; die Farbe ist schwarz, an dünnen Splittern röthlichbraun. Nach einer vorläufigen Analyse wurden darin gefunden 2,88 Wasser, 14,37 niobsäurehaltige Titansäure, 38,58 Niobsäure, 1,38 Kalk.

Nach einer anderen Mittheilung von D. Forbes (1) über seine und Dahl's gemeinsame Untersuchungen finden sich bei Arendal zwei sehr ähnliche Mineralien, der Tyrit (vgl. unten) und das bei Alve auf Tromsø vorkommende Mineral, welches Scheerer's Euxenit ist (2). Letzteres bildet rhombische Prismen mit matten Flächen; angegeben sind  $\infty P . \infty \bar{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . P . m \bar{P} \infty$  (wo  $m > 1$ ), und die Neigungen  $\infty P : \infty \bar{P} \infty = 117^\circ$ ,  $\infty P : \infty P = 126^\circ$ ,  $m \bar{P} \infty : \infty \bar{P} \infty = 154\frac{1}{4}^\circ$ ,  $P : m \bar{P} \infty = 159\frac{1}{4}$  bis  $140\frac{1}{4}^\circ$ ,  $P : \infty \bar{P} \infty = 107^\circ$ . Muscheliger Bruch, ohne Spur von Spaltbarkeit; schwarz, Strich rothbraun glänzend; Metall- bis Glasglanz; in sehr dünnen Splittern rothbraun durchscheinend; Härte 6,5, spec. Gew. 4,99 bis 4,89. Gab im Röhrchen erhitzt weder Wasser aus noch veränderte es die Farbe; war vor dem Löthrohr unschmelzbar und unveränderlich; gab weder die Reaction des Titans noch die des Mangans, obwohl es beide Elemente enthält. Forbes giebt hier als Zusammensetzung:

Metallsäuren	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	YO	CeO	FeO	UO	HO	Summe
38,58 <sup>*)</sup>	14,38 <sup>*)</sup>	8,12	1,37	0,19	29,36	3,31	1,98	5,22	100,37

<sup>\*)</sup> Tantal- u. Niobsäure? — <sup>\*\*)</sup> Titansäure und vorige.

**Fergusonit.**  
(Tyrit.)

Als Tyrit benennen D. Forbes und T. Dahl (3)

(1) Aus Edinb. new Phil. Journ., new series, I, 62 in Pharm. Centr. 1855, 118. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1206; auch Jahresber. f. 1854, 853 f. — (3) Aus Nyt Magaz. för Naturvidensk. VIII, 3, 213 in J. pr. Chem. LXVI, 446 und aus Edinb. new Phil. Journ., new series, I, 62 in Pharm. Centr. 1855, 114. Am ersteren Orte führen Forbes und Dahl noch zwei, in der Nachbarschaft der oben besprochenen vorkommende Mineralien an, den *Bragit* und den *Urdit*, die aber noch zu wenig untersucht sind, als daß sich ihre Selbstständigkeit und ihr Platz im System beurtheilen ließe.

ein bei Hampemyr, Tromöe u. a. Orten in der Gegend von Arendal vorkommendes Mineral. Auf Tromöe findet es sich in, vielleicht quadratischen, Krystallen. Bruch unvollkommen muschelig; sehr spröde; Härte 6,5; spec. Gew. eines Krystalls 5,30, derber Stücke 5,56; Glanz metallisch glasähnlich; durchscheinend an den Kanten; Farbe und Glanz wie beim Euxenit; im Glasröhrchen erhitzt decrepitiert es stark, giebt Wasser aus und wird gelb. Die Analyse gab :

Metallsäuren	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	YO	CeO	UO	FeO	HO	Summe
	44,90	5,66	0,81	29,72	5,85	3,03	6,26	100,00.

Fergusonit.  
(Tyrit.)

Nach Kennigott's (1) Untersuchung des Tyrits, namentlich der Krystallform, und der Vergleichung der für Tyrit und Fergusonit angegebenen Eigenschaften, ist der Tyrit identisch mit dem Fergusonit; für ersteren fand Kennigott die Härte = 6, das spec. Gew. bei einem reineren Stück = 5,56, bei einem unreineren = 5,10.

Weidinger (2) fand in einem gut ausgebildeten Wolframkrystall von Zinnwald :

CaO	MnO	FeO	WO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	HO	Summe
2,27	12,17	8,78	75,62	1,89	0,31	100,99.

Wolfram.

Bleigelb kommt nach J. L. Smith (3) in hellgelben bis rothen kleinen Krystallen ( $0\text{ P. P.}$ ;  $0\text{ P. } \frac{1}{2}\text{ P. P.}$ ;  $0\text{ P. } \frac{1}{4}\text{ P. } \infty\text{ P. } \infty$  u. a.) in der Wheatley-Grube, Chester-County in Pennsylvanien, vor. Spec. Gew. einer dunkelgelben Varietät 6,95; Zusammensetzung :

	MoO <sub>3</sub>	VO <sub>2</sub>	PbO	Summe
gelbe Varietät	38,68	—	60,48	99,16
rothe "	37,47	1,28	60,80	99,05.

Bleigelb.

Canaval (4) beschrieb ein Vanadinbleierz von Kappel

Vanadinbleierz.

(1) Pogg. Ann. XCVII, 622. — (2) Zeitschr. Pharm. 1855, 71. — (3) Sill. Am. J. [2] XX, 245; J. pr. Chem. LXVI, 433; Pharm. Centr. 1855, 850. — (4) Jahrb. d. naturhist. Landesmuseums von Kärnthen, III. Jahrg., 171.

Vanadinblei-  
ers.

in Kärnthen, wo es sich in Drusen von Kalkspath auf Bleierzgängen findet. Er beobachtete daran hexagonale Formen,  $\infty P. P. m P. O P$ ; Spaltbarkeit war nicht wahrzunehmen; der unebene Bruch zeigt Fettglanz, die Krystallflächen Glasglanz. Die kleinen (höchstens 3<sup>mm</sup> langen und 1<sup>mm</sup> dicken) Krystalle sind weingelb bis bräunlichgelb, durchscheinend bis durchsichtig, von 6,83 spec. Gew. und Härte etwas über 3. Nach den angestellten Versuchen enthält das Mineral vanadins. Bleioxyd mit Chlorblei; Phosphorsäure, Arsensäure oder Zinkoxyd waren darin nicht nachzuweisen.

Descloizit?

Nach J. L. Smith (1) kommt in der Wheatley-Grube, Chester-County in Pennsylvanien, auf Quarz und eisen-schüssigem Thon ein dunkler krystallinischer Ueberzug in geringer Menge vor, welcher unter der Lupe aus kleinen linsenförmigen, traubig zusammengehäuften Krystallen erscheint. Das Mineral ist dunkel purpurroth, fast schwarz, im durchgehenden Licht dunkel hyacinthroth, durchscheinend, giebt dunkelgelben Strich. Die Analyse, mit einem noch Bleigelb u. a. enthaltenden Stück vorgenommen, ergab:

VO <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	PbO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	Sand	HO	Summe
11,70	20,14	55,01		5,90		1,13	2,21	2,94	99,03.

Nach Abzug der Molybdänsäure mit der zur Bildung von Bleigelb nöthigen Menge Bleioxyd bleiben 22,82 PbO auf 11,7 VO<sub>3</sub>, oder 66,1 PbO auf 33,9 VO<sub>3</sub>, was Smith als dem Descloizit (dessen Zusammensetzung 2 PbO, VO<sub>3</sub> (2) er selbst noch nicht als festgestellt betrachtet) am nächsten kommend ansieht.

Eusynchit.

Eusynchit nennen Fischer und Nessler (3) ein ihnen neu scheinendes Mineral, welches in aufgelassenen Erzgängen zu Hofgrund in der Gegend von Freiburg im

(1) Sill. Am. J. [2] XX, 246; J. pr. Chem. LXVI, 433; Pharm. Centr. 1855, 850. — (2) Jahresber. f. 1854, 855. — (3) Aus d. Ber. d. Gesellsch. f. Naturwissensch. zu Freiburg, 1854, Nr. 3, 33 in Jahrb. Miner. 1855, 570.

**Breisgan** vorkommt. Es ist mikrokrystallinisch, bildet kugelige traubige Aggregate und Ueberzüge, ist gelblich roth oder ledergelb, mit etwas hellerem Strich, kaum an den Kanten durchscheinend, deutlich radial faserig, ergab die Härte 3,5, das spec. Gew. 4,945, schmilzt vor dem Löthrohr leicht zur bleigrauen Kugel, giebt auf Kohle Bleikörner, mit Phosphorsalz im Oxydationsfeuer eine gelbe, im Reduktionsfeuer eine grüne Perle, löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure. Zusammensetzung:

55,70 PbO; 20,49 VO<sub>3</sub>; 22,69 VO<sub>3</sub>; 0,94 SiO<sub>2</sub> (Summe 99,87).

**Rivot** (1) analysirte ein von **Domeyko** an **Dufrénoy** aus Chili geschicktes Mineral, welches er als aus Antimonsäure und antimon. Kupferoxyd, Tellurquecksilber und Quarz gemengt betrachtet; **Dana** (2) glaubt, daß es zu dem von ihm als **Ammiolith** benannten Mineral, welches **Domeyko** (3) untersuchte, gehöre. Es ist ein mattes rothes Pulver, welches unter dem Mikroskop amorphe rothe Körner und einige weisse Körner (theils matte, theils wie Quarz erscheinende) zeigt. **Rivot** fand darin:

Sb <sup>*)</sup>	Te	Cu	Hg	Quarz	Fe u. S	Ou. Verlust
86,5	14,8	12,2	22,2	2,5	Spur	12,6

\*) mit einer Spur Arsen.

**J. L. Smith** (4) beschrieb das Vorkommen von **Mimetesit** in farblosen, citron- und grünlichgelben Krystallen ( $\infty$  P. P. O P) auf der **Wheatley-Grube**, **Chester-County** in **Pennsylvanien**. Die Krystalle sind manchmal tafelförmig, manchmal haarförmig. Eine citrongelbe Varietät von 7,32 spec. Gew. ergab:

AsO <sub>3</sub>	PO <sub>3</sub>	PbO	Pb	Cl	Summe
23,17	0,14	67,06	6,99	2,39	99,74

und war somit die fast reine Verbindung 3 (3 PbO, AsO<sub>3</sub>) + PbCl.

(1) Ann. min. [5] VI, 556. — (2) Sill. Am. J. [2] XXI, 196. — (3) Jahresber. f. 1852, 887 f. — (4) Sill. Am. J. [2] XX, 348; J. pr. Chem. LXVI, 484; Pharm. Centr. 1855, 851.



**Pyromorphit.**

J. L. Smith (1) beschrieb das Vorkommen des Pyromorphits in großen verschieden gefärbten Krystallen in der Wheatley-Grube, Chester-County in Pennsylvanien. Spec. Gew. einer dunkelgrünen Varietät 6,94.

**Apatit.**

G. vom Rath (2) untersuchte den von G. Rose (3) beschriebenen chlorfreien gelben Apatit von Miask. Er fand das spec. Gew. 3,234, und daß die Farbe schon unter der Glühhitze verschwindet. Die Analyse ergab die unter I angeführten Zahlen; nach der zur Bildung von 3 CaO, PO<sub>5</sub> nöthigen Menge Kalk ist die unter II angegebene Zusammensetzung berechnet :

	CaO	PO <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Wasser u. organ. Subst.	Ca	Verlust (Fluor)
I)	55,17	42,08	0,17	0,16	—	—
II)	49,75	42,08	0,17	0,16	3,87	3,97.

**Phosphorit.**

In dem Phosphorit aus dem Trachytconglomerat am Schwarzerdenkopf bei Honnef in der Nähe von Bonn (4) fand Bluhme (5) :

CaO	PO <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	HO	Summe
47,50	37,33	3,28	2,70	2,20	3,50	1,65	98,16.

**Ytterspath.  
(Xenotim.)**

Mittheilungen über das Vorkommen des Ytterspaths in den gangartigen Graniten des Norits auf Hitteröe machte Zschau (6). Die Krystalle sind meistens P, sehr regelmäßig ausgebildet; sehr selten herrscht ∞ P vor; ∞ P ∞ zeigt sich nie. Spec. Gew. 4,45 bis 4,51. Gefunden wurden :

80,74 PO<sub>5</sub>; 60,25 YO; 7,98 CeO; Spuren v. SiO<sub>2</sub> u. Fe.

Zschau (7) beschrieb auch eine Verwachsung von Malakon (P. ∞ P ∞) mit Ytterspath (P), mit gemeinsamer Hauptaxe und parallelen Axensystemen, von Hitteröe. Auch mit Apatit und Monazit verwachsen kommt der Malakon hier vor.

(1) Sill. Am. J. [2] XX, 247. — (2) Pogg. Ann. XCVI, 331; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 471. — (3) Mineral-geognost. Reise nach dem Ural II, 59. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1852, 888. — (5) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 354; J. pr. Chem. LXVI, 124. — (6) Jahrb. Miner. 1855, 518. — (7) Sill. Am. J. [2] XX, 278; Jahrb. Miner. 1855, 520.

Hedde (1) untersuchte ein ihm von Greg mitgetheiltes, aus zusammengehäuften kleinen Kugeln mit strahliger Structur bestehendes Mineral aus Cornwall (der Fundort ist nicht genauer bekannt). Etwas Quarz ist beige-mengt; das spec. Gew. wurde = 4,25 gefunden; die Zusammensetzung :

Phosphor-  
chalcit.  
(Lunnit;  
Pseudomala-  
chit.)

CuO	PO <sub>5</sub>	HO	SiO <sub>2</sub>	Summe
68,13	22,78	8,51	0,48	99,85

Boedeker (2) fand verschiedene Stückchen des Pseudomalachits von Rheinbreitenbach bald selenhaltig, bald selenfrei; das Selen ist in den ersteren nicht als Säure enthalten, und da das Mineral frei von Blei ist, vermuthet Boedeker, daß das Selen darin als Selenkupfer eingesprenkt sei.

Ueber Neubildung von Vivianit vgl. S. 404.

Vivianit.

H. Struve (3) untersuchte den Vivianit von Kertsch. Für diesen hatte Segeth (4) die Formel  $4\text{FeO}, \text{PO}_5 + 8\text{HO}$  aufgestellt; Rammelsberg (5) hatte später, nach Untersuchungen des Vivianits von Bodenmais und von New-Jersey, in welchen Mineralien er auch Eisenoxyd vorfand, die Formel  $6(3\text{FeO}, \text{PO}_5 + 8\text{HO}) + 3\text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{PO}_5 + 8\text{H}_2\text{O}$  gegeben. Struve weist darauf hin, daß man für den Vivianit nach seinem Isomorphismus mit der Kobaltblüthe auf die Formel  $3\text{FeO}, \text{PO}_5 + 8\text{HO}$  schließen könne, daß aber schon bei der Bildung des ersteren Minerals ein Theil des Eisenoxyduls sich höher oxydire und zu entscheiden sei, bis zu welchem Punkt und ob nach wechselnden Verhältnissen diese weitere Oxydation vor sich gehe. Er selbst fand für den Vivianit von Kertsch weiter vorgeschrittene Oxydation und höheres spec. Gew. (2,72),

(1) Phil. Mag. [4] X, 89; J. pr. Chem. LXVI, 471; Pharm. Centr. 1855, 540. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 356; J. pr. Chem. LXVI, 125. — (3) Petersb. Acad. Bull. XIV, 168; J. pr. Chem. LXVII, 802; im Anz. Chem. Centr. 1856, 28; Instit. 1856, 322. — (4) J. pr. Chem. XX, 256. — (5) Pogg. Ann. XLVI, 410.

(Johnstonit.) Bleiglanz und freiem Schwefel ziemlich gleichförmig, der Gehalt an schwefels. Bleioxyd aber wechselnd. Haidinger (1) hat die Angaben über hierhergehörige Mineralvorkommen zusammengestellt, und bestätigt, daß dies Mineral nur ein Gemenge, keine besondere Species ist; er betrachtet Bleiglanz als das Ursprüngliche, und die Bildung von schwefels. Bleioxyd und freiem Schwefel als eine spätere. — Ein eben solches Bleierz ist nach Nöggerath (2) früher auf dem Gange der Grube Victoria bei Müsen im Siegen'schen vorgekommen (vgl. auch S. 981).

Schwerspath.  
(Baryto-  
Cölestin.)

Nach Sartorius von Waltershausen (3) findet sich im Dolomit des Binnenthals im Wallis Baryto-Cölestin, derb oder nesterweise oder in Drusen zierlicher rhombischer Krystalle  $P. \infty P$ , weißbläulich bis wasserhell, von Härte 3,5, spec. Gew. 3,977 und der Zusammensetzung:

87,792 BaO, SO<sub>3</sub>; 9,070 SrO, SO<sub>3</sub>; 0,685 SiO<sub>2</sub>; 2,155 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Summe 99,702).

Cölestin.

Ueber den Cölestin von Pschow unweit Ratibor hat von dem Borne (4) Mittheilungen gemacht. Die dortigen Krystalle zeigen  $\infty \bar{P} \infty$  (die eine Spaltungsrichtung).  $\infty \bar{P} \infty . \bar{P} \infty . m \bar{P} \infty (m > 1)$ ,  $\bar{P} \infty$  (die beiden anderen Spaltungsrichtungen).  $\frac{1}{2} \bar{P} \infty . \infty \bar{P} 2 . P . 0 P$  und mehrere untergeordnet auftretende secundäre Pyramiden.

Anhydrit.

Kenngott (5) beobachtete an Anhydritkrystallen von Aussee in Steiermark, welche die Form  $\infty \bar{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . 0 P . P . 2 \bar{P} 2 . 3 \bar{P} 3$  zeigten, daß die wie 0 P sich zeigenden rauen Flächen durch das neben einander Auftreten zahlloser Spitzen von P gebildet sind, so daß die Krystalle richtiger als Aggregate parallel gestellter Individuen  $P . \infty \bar{P} \infty . \infty \bar{P} \infty$  (mit oder ohne  $2 \bar{P} 2$  und  $3 \bar{P} 3$ ) aufzufassen sind.

Aluminit.  
(Paraluminit.)

Kenngott (6) kam durch neue Berechnung der bisher angestellten Analysen des Aluminit zu dem Resultat,

(1) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, VI. Jahrg., 1. Heft, 5. — (2) Jahrb. Miner. 1865, 808. — (3) Pogg. Ann. XCIV, 134. — (4) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. VII, 454. — (5) Wien. Acad. Ber. XVI, 152. — (6) Wien. Acad. Ber. XV, 243.

die Zusammensetzung dieser Species sei im Allgemeinen  $m(6\text{HO}, \text{Al}_2\text{O}_3) + 3\text{HO}, \text{SO}_3$ , und das als Paraluminat bezeichnete Mineral, wie andere scheinbar abweichende Stücke, nur eine Abänderung des Aluminats. Aluminat.  
(Paraluminat.)

Kenngott (1) machte darauf aufmerksam, daß mit Felsöbanyt dem echten Felsöbanyt (2) öfters ein davon anscheinend verschiedenes, qualitativ gleich zusammengesetztes kugeliges Mineral von Kapnik verwechselt wird.

Tauriscit nennt Volger (3) an der Windgälle im Canton Uri, zusammen mit Krystallen von Alaun und gewöhnlichem (monoklinometrischem) Eisenvitriol vorkommende nadelförmige Krystalle, welchen er bei rhombischer, der des Bittersalzes entsprechender Form (er zählt die Flächen auf:  $P. 2P. 2\bar{P} 2. 2\bar{P} 2. \infty P. \infty \bar{P} \infty. \infty \bar{P} \infty. \bar{P} \infty. \bar{P} \infty. \infty \bar{P} 2$ , und giebt polarische Hemiëdrie nach allen Arten von Axen an) die Zusammensetzung des gewöhnlichen Eisenvitriols beilegt (eine Analyse ist nicht mitgetheilt). Tauriscit.

E. Tobler (4) fand an einem, als Copiapit von Copiapo bezeichneten Mineral die von Hausmann dem Stypticit zugeschriebenen Eigenschaften und eine mit der von H. Rose für die strahlige Varietät der Copiapite angegebenen  $(2[\text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SO}_3] + 21\text{HO})$  nahezu übereinstimmende Zusammensetzung; nämlich (nach Abzug von 1,3 pC. Unlöslichem auf 100 berechnet) 31,69 pC. Eisenoxyd, 31,49 Schwefelsäure und 36,82 Wasser (als Verlust). Stypticit.

Dem Stypticit in kleinen, meist undeutlichen und etwas grünlich blauen Krystallen aufsitzend wurde Kupfervitriol gefunden, welcher (nach Abzug von 1,0 Unlöslichem auf 100 berechnet) 30,77 pC. Kupferoxyd, 32,41 Schwefelsäure und 36,82 Wasser (als Verlust) ergab. Kupfer-  
vitriol.

(1) Wien. Acad. Ber. XVI, 177. — (2) Jahresber. f. 1854, 868. — (3) Jahrb. Miner. 1855, 152. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 888; J. pr. Chem. LXVII, 317; Chem. Centr. 1856, 22.

Haarsalz;  
Federalaun.  
Bittersalz.

Ueber die Zusammensetzung von Haarsalz oder Federalaun vgl. S. 857, über die von natürlichem Bittersalz S. 858.

Glaubersalz.

Rivot (1) fand in derbem farblosem durchsichtigem Glaubersalz, welches in Guipuscoa in Spanien ein mächtiges Lager bilden soll :

HO	SO <sub>2</sub>	NaO	KO	CaO	MgO	Summe
54,5	24,8	19,5	Spur	0,3	0,5	99,6

Carbonate.  
Weißbleierz.

Nach J. L. Smith (2) kommt Weißbleierz in großen durchsichtigen Krystallen (bis zu 1 Zoll Länge und  $\frac{1}{2}$  Zoll Dicke; die Zwillingskrystalle oft bis zu 2 Zoll breit) in der Wheatley-Grube, Chester-County in Pennsylvanien, vor; er fand dafür 6,60 spec. Gew., und 16,38 pC. CO<sub>2</sub> und 83,76 PbO.

Arragonit.

Volger (3) hat für die Formen des Arragonits und des Kalkspaths den Zusammenhang nachzuweisen gesucht.

Jenzsch (4) fand in weißem dünnstänglichem Arragonit von unbekanntem Fundort :

CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	PO <sub>2</sub>	Fl	CaO	SrO	MgO	KO	NaO	HO
40,79	0,51	0,57	?	54,53	0,19	0,23	0,43	0,34	2,26

und berechnet danach, daß mehr basische als saure Bestandtheile gefunden wurden, und aus dem Ueberschuß der ersteren auf den Gehalt an Fluorcalcium schließend :

CaO, CO <sub>2</sub>	SrO, CO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	KO, CO <sub>2</sub>	NaO, CO <sub>2</sub>	CaFl	3 CaO, PO <sub>2</sub>	CaO, SO <sub>2</sub>	HO
91,17	0,27	0,48	0,62	0,59	3,27	1,24	0,86	2,26

Auch in einem ähnlichen Arragonit von Volterra fand er etwas Fluor, Phosphorsäure und Schwefelsäure, Fluor auch in den Arragoniten von mehreren anderen Fundorten.

(1) Ann. min. [5] VI, 558. — (2) Sill. Am. J. [2] XX, 245; J. pr. Chem. LXVI, 433; Pharm. Centr. 1855, 849. — (3) Arragonit und Calcit. Eine Lösung des ältesten Widerspruches in der Krystallographie nebst Untersuchungen über den Asterismus der Krystalle. Zürich 1855. — (4) Pogg. Ann. XCVI, 145; J. pr. Chem. LXVI, 472; Jahrb. Miner. 1856, 44.

Ferner fand Jenzsch Fluor in dem zinkhaltigen, das <sup>Kalkspath.</sup> Rothzinkerz begleitenden Kalkspath von New-Jersey, für welchen er das spec. Gew. = 2,810 bis 2,817, die Härte 3,5, den Endkantenwinkel des Spaltungsrhomboëders =  $104^{\circ}57,5'$  bestimmte. Die Analyse desselben ergab ihm :

ZnO	FeO	MgO	MnO	CaO	HO	SO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Fl
0,38	0,38	0,92	6,83	48,75	0,32	Spur	40,77	?

und er berechnet, auf gleichen Grund wie bei dem Arragonit :

ZnO, CO <sub>2</sub>	FeO, CO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	MnO, CO <sub>2</sub>	CaO, CO <sub>2</sub>	CaFl	HO	SO <sub>2</sub>
0,58	0,60	1,94	11,09	79,96	5,35	0,32	Spur

Fluor fand er noch in Kalkspath von mehreren anderen Fundorten.

J. L. Smith (1) beschrieb den Kalkspath von der Wheatley-Grube, Chester-County in Pennsylvanien. Wir erwähnen nur zweier besonderer Vorkommen : Prismatische Kryställchen sind manchmal zu einer doppelten, um Eine Axe gewundenen Spirale an einander geordnet; andere Krystalle zeigen im Innern ein Scalenöder, dessen Spitze einen kleinen rhomboëdrisch gestellten Flussspathwürfel trägt, und darüber gewachsen ist ein Prisma  $\infty R$  mit einem Rhomboëder, in dessen Gipfel der Flussspath sichtbar ist.

Keungott (2) beschrieb Kalkspathzwillinge vom wilden Anger am Salzberge bei Hall in Tyrol, an welchen die Zusammensetzungsfläche  $OR$  ist und wo die Individuen Endstücke von spitzen Rhomboëdern sind, so daß die Zwillinge das Ansehen spitzer trigonaler Pyramiden haben.

Glocker (3) beschrieb Bitterspath I von Lettowitz, <sup>Bitterspath. Ankerit u. a.</sup> großblättrig, gelblich, auf den Spaltungsflächen perlmutterglänzend; II von Wermsdorf zwischen Wiesenberg und Zöbtau in Mähren. Die Analysen (I von Fiedler, II von Grimm ausgeführt) ergaben :

(1) Sill. Am. J. [2] XX, 281; J. pr. Chem. LXVI, 437. — (2) Wien. Acad. Ber. XVI, 175. — (3) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, VI. Jahrg., 1. Heft, 98.

I)	54,21	CaO, CO <sub>2</sub> ;	89,55	MgO, CO <sub>2</sub> ;	6,13	FeO, CO <sub>2</sub>	(Summe 99,89)
II)	53,25	" "	88,84	" "	5,33	" "	; 1,01 HO ( " " 98,43)

Bitterspath.  
Ankerit u. a.

Ettling (1) fand I in fleischfarbigem, nur in dünnen Blättchen durchscheinendem Bitterspath (Breithaupt's Perlspath) vom Seegen Gottes und Herzog August bei Freiberg (Winkel des Spaltungsrhomböders 106° 23'; spec. Gew. 2,830); II in stark durchscheinendem, graulich weißem, auf den etwas gekrümmten Theilungsflächen perlmutterglänzendem Tautoklin (Breithaupt's) von der Grube Bescheert-Glück bei Freiberg (Winkel des Spaltungsrhomböders 106° 14'; spec. Gew. 2,961); III in Braunspath von Belnhausen bei Gladenbach in Oberhessen (Winkel des Spaltungsrhomböders 106° 6'; spec. Gew. 3,008; enthält manchmal Nadeln von Haarkies) :

	CO <sub>2</sub>	CaO	MgO	MnO	FeO	Unlös.	Summe
I)	46,47	29,79	19,12	3,23	1,33	0,20	100,14
II)	45,75	27,48	15,85	1,29	9,25	—	99,62
III)	44,60	28,70	18,01	—	18,50	—	99,81.

C. T. Jackson (2) fand in zwei Stücken Ankerit von den Acadian-Eisenwerken bei Londonderry in Neu-schottland :

FeO, CO <sub>2</sub>	MnO, CO <sub>2</sub>	CaO, CO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Summe
23,45	0,80	44,80	30,80	0,10	99,95
20,30		49,20	30,20	—	99,70.

Mesitinspath.  
(Pistomesit.)

Ettling (3) fand in krummflächig spaltbarem, gelblich-grauem und glasglänzendem Mesitinspath (Breithaupt's Pistomesit) vom Thurnberge bei Flachau in Salzburg (spec. Gew. 3,427) :

44,57 CO<sub>2</sub>; 33,15 FeO; 22,29 MgO (Summe 100,01),

10 Aeq. FeO, CO<sub>2</sub> auf 12 Aeq. MgO, CO<sub>2</sub> entsprechend.

Magnesit.

Foetterle (4) beschrieb das Vorkommen von Mag-

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 204 f. — (2) Aus Proc. Bost. Soc. N. H. V, 246 in Sill. Am. J. [2] XXI, 195. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCIX, 203. Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1223. — (4) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, VI. Jahrg., 1. Heft, 68; Jahrb. Miner. 1856, 44.

nesit in dem Tragöss-Thale in der Nähe von Bruck an der Mur in Steiermark. Nach Zepharovich ist der Winkel des Spaltungsrhomboëders =  $107^{\circ}16'$ , das spec. Gew. im Mittel = 3,033, die Härte = 4,5; die Zusammensetzung wurde von C. v. Hauer schon früher (1) mitgetheilt. Magnesit.

In dem Sphärosiderit vom Abhange des Venusberges über Poppelsdorf bei Bonn fand Boedeker (2) etwas Vanadin und Titan. Eisenspath.

Der s. g. Herrerit von Albarradon in Mexico ist nach Genth (3) kupferhaltiger Zinkspath. Genth fand darin : Zinkspath  
(Herrerit).

60,76 ZnO; 2,20 CuO; 0,93 MnO; 0,14 MgO; 0,83 CaO  
oder 93,74 ZnO, CO<sub>2</sub>; 8,42 CuO, CO<sub>2</sub>; 1,50 MnO, CO<sub>2</sub>; 0,29 MgO, CO<sub>2</sub>; 1,48 CaO, CO<sub>2</sub>.

Malachit kommt nach J. L. Smith (4) in der Wheatley-Grube, Chester-County in Pennsylvanien, in hellgrünen faserig-krystallinischen Massen, von 4,06 spec. Gew., vor, mit der Zusammensetzung : Malachit.

19,09 CO<sub>2</sub>; 71,46 CuO; 9,02 HO; 0,12 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Summe 99,69).

In schönen Krystallen von Kupferlasur von demselben Fundort (spec. Gew. 3,88) fand Smith : Kupferlasur.

24,98 CO<sub>2</sub>; 69,41 CuO; 5,84 HO (Summe 100,23).

Nepaulit nennt Puddington (5) ein in der Gegend von Kathmandoo (Nepaul) in dünnen Adern in Quarz vorkommendes dichtes, unkrystallinisches, feinkörniges, undurchsichtiges, schwarzes Mineral von Härte 5 bis 6 und spec. Gew. 4,5, welches vor dem Löthrohr schmelze und neben einer Spur Silber enthalte : 1,60 pC. Schwefel, 3,60 Kieselsäure, 34,80 kohlen. Wismuthoxyd (?), 22,96 kohlen. Kupferoxyd, 25,62 kohlen. Eisenoxydul, 9,40 Ceroxyd und 2,80 Lanthan (?) (Summe 100,78). Nepaulit.

(1) Jahresber. f. 1854, 865. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 355; J. pr. Chem. LXVI, 190. — (3) Ans d. Proc. Amer. Acad. Nat. Sc. VII, 282 in Sill. Am. J. [2] XX, 118; J. pr. Chem. LXVI, 475. — (4) Sill. Am. J. [2] XX, 249; J. pr. Chem. LXVI, 435. — (5) Ans d. Journ. of the Asiat. Soc. of Bengal, 1854, 170 in der Zeitschr. f. d. gesamt. Naturwissensch. V, 66.



Fluoride;  
Chloride;  
Bromide.  
Flussspath.

In farblosem Flussspath von der Wheatley-Grube, Chester-County in Pennsylvanien, (spec. Gew. 3,15) fand J. L. Smith (1) 48,29 Fluor, 50,81 Calcium nebst einer Spur von phosphors. Kalk.

Tamrau (2) beschrieb Kystallgruppierungen des Flussspaths, Octaëder, Triakisoctaëder und Hexakisoctaëder von Schlackenwalde, welche aus einzelnen kleinen Würfeln zusammengesetzt sind.

Kryolith.

Darüber, daß Kryolith in großen Massen (unter dem Namen Mineralsoda, um mit Aetzkalk auf Seifensiederlauge verarbeitet zu werden) aus Grönland nach Europa gebracht wird, hat H. Rose (3) Mittheilungen gemacht. Derselbe (4) veröffentlichte Nachrichten, wonach dieses Mineral in Evigtok im Arksut-Fjord in West-Grönland in einem 80 Fufs mächtigen Lager, das jetzt bergmännisch ausgebeutet wird, vorkommt, und daß hier das Mineral nur an der Oberfläche weiß vorkommt, in zunehmender Tiefe aber eine immer dunklere, fast schwarze Farbe zeigt, die indefs schon bei sehr schwachem Erhitzen verschwindet. Dieselben Nachrichten theilte auch J. W. Tayler (5) mit, und, daß das Lager bei 80 Fufs Dicke sich 300 Fufs lang erstreckte.

Steinsalz.

Das spec. Gew. von durchsichtigem spaltbarem Steinsalz fand T. S. Hunt (6) = 2,135.

Marcylit.

Marcylit nennt C. U. Shepard (7) ein wie Schwarzkupfer aussehendes Mineral von dem südlichen Theil des Red River in der Nähe der Witchitaberger, welches die Härte 3 und das spec. Gew. 4,0 bis 4,1 hat, in der Lichtflamme schmilzt und sie blau und grün färbt, auf Kohle

(1) Sill. Am. J. [2] XX, 251; J. pr. Chem. LXVI, 487. — (2) Zeitschr. d. deutschen geol. Gesellsch. VII, 8; Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. VI, 99. — (3) In der S. 350 angef. Abhandl. — (4) Pogg. Ann. XCVIII, 511. — (5) Phil. Mag. [4] XI, 551. — (6) Sill. Am. J. [2] XIX, 417. — (7) Aus Marcy's Expl. Red River (Washington 1854), 135 in Sill. Am. J. [2] XXI, 206.

Chlorkupfer ausgiebt und zuletzt reines Kupfer hinterläßt, Marcyitt.  
und gepulvert sich in Ammoniak fast vollständig löst. Es  
enthalt 54,30 pC. Kupfer, 36,20 Chlor und Sauerstoff,  
9,50 Wasser.

G. Rose (1) machte Mittheilungen über Bromsilber Bromsilber.  
aus Mexico, welches nach Stahlknecht's Angabe zu  
Parilla, in der Mitte zwischen Durango und Somburete,  
vorkommt. Es bildet eine krystallinische Rinde auf gelbem  
oder braunem Thon oder erdigem Brauneisenstein. Die  
kleinen Krystalle sind als  $\infty O \infty . O$  oft deutlich zu er-  
kennen; sie sind licht-spargelgrün, diamantglänzend, ge-  
schmeidig, von der Härte des Chlorsilbers. Nach H. Rose  
ist darin auch etwas Chlor enthalten.

Auf Pseudomorphosenbildung Bezügliches findet sich Pseudo-  
morphosen  
im  
Allgemeinen.  
in der unten (2) angezeigten Schrift Volger's.

Alb. Müller (3) beschrieb einige Pseudomorphosen  
vom Teufelsgrund im Münsterthal im Breisgau, namentlich  
von körnigem Quarz nach Schwerspath, von körnigem  
Quarz und Strahlkies nach Schwerspath, von Flussspath  
nach Schwerspath, von Blende nach Kalkspath, von Braun-  
spath nach Kalkspath, von Flussspath nach Kalkspath,  
von Quarz nach Kalkspath oder Bitterspath, und von  
Blende nach Bitterspath.

Breithaupt beschrieb (4) eine Pseudomorphose eines  
Rothzinkerz-ähnlichen Minerals nach Blende, von Schnee-  
berg; ferner (5) Pseudomorphosen von Braunspath (Tauto-  
klin) nach Kalkspathformen, von verschiedenen Fundorten;  
und (6) eigenthümliche Pseudomorphosen von Quarz nach

(1) Aus d. Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. V, 9 in Jahrb.  
Miner. 1856, 185. — (2) Die Entwicklungsgeschichte der Mineralien  
der Talkglimmer-Familie und ihrer Verwandten, sowie der durch dieselben  
bedingten petrographischen und geognostischen Verhältnisse; Zürich 1855.  
— (3) Jahrb. Miner. 1855, 411. — (4) Aus d. Berg- und Hüttenm. Zei-  
tung 1853, Nr. 23, 371 in Jahrb. Miner. 1855, 841. — (5) Aus d. Berg-  
und Hüttenm. Zeitung 1853, Nr. 23, 372 in Jahrb. Miner. 1855, 842. —  
(6) Aus d. Berg- u. Hüttenm. Zeitung 1855, Nr. 41, 335 in Jahrb. Miner.

Pseudomor-  
phosen im  
Allgemeinen.

einem in rhombischen Tafeln krystallisirten, nicht näher bestimmbar Mineral aus der Gegend von Freiberg.

Müller (1) beschrieb Pseudomorphosen von Brauns-  
spath nach Kalkspath und von Kupferkies nach Magnet-  
kies, aus der Gegend von Freiberg.

Kleszczynski (2) beschrieb die bei Przibram vor-  
kommenden Mineralien und Pseudomorphosen, unter letz-  
teren namentlich Schwefelkies nach Schwerspath, Schwer-  
spath nach Kalkspath, Quarz nach Schwerspath, Quarz nach  
Kalkspath, Brauns-  
spath nach Kalkspath, Brauns-  
spath nach  
Schwerspath, Rotheisenstein nach Weisbleierz, Bleiglanz  
nach Kalkspath, Bleiglanz nach Weisbleierz, Silberglanz  
nach Gedingen-Silber, Brauneisenstein nach Kalkspath,  
Nadeleisenerz nach Schwerspath, Kalkspath nach Schwer-  
spath, Schwefelkies und Sprödglasserz nach Polybasit, und  
Schwefelkies nach Bleiglanz.

Glocker (3) theilte, nach Beobachtungen in Mähren  
und Schlesien, seine Erfahrungen über Umwandlungen von  
Eisenerzen mit, namentlich über die Umwandlung von Mag-  
neteisenstein in Eisenglanz und Rotheisenerz, den Ueber-  
gang von Eisenglanz in Rotheisenerz, die Umwandlung von  
Rotheisenerz in Brauneisenstein und von Brauneisenstein  
in Rotheisenerz, die Umwandlung von Eisenspath in Braun-  
eisenstein, die Umwandlung von Schwefelkies und Speer-  
kies in Brauneisenstein, und die Umwandlung von Schwefel-  
kies in Rotheisenerz. — Glocker beschrieb ferner (4)  
einen eigenthümlichen Zustand von Magneteisen (weiche  
Massen von sehr feinkörnigem Magneteisen finden sich in  
der Georgigrube bei Sternberg in Mähren) und dessen Ver-  
änderung nach Entfernung von seiner Lagerstätte.

(1) Aus d. Berg- u. Hüttenm. Zeitung Nr. 35, 287 in Jahrb. Miner.  
1855, 69. — (2) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, VI. Jahrg., 1. Heft,  
46. — (3) Pogg. Ann. XCVI, 262. — (4) Zeitschr. f. d. ges. Naturwis-  
senssch. VI, 357.

F. Sandberger (1) beschrieb eine Umwandlung von Disthen in Pyrophyllit; das Stück stammt aus Villa rica in Brasilien. Pseudomorphosen im Allgemeinen.

Ueber die Pseudomorphosen von Weissgitt nach Laumontit vergl. S. 947.

G. Bischof (2) machte Mittheilungen über die Zersetzung der alkalischen Silicate durch Eisenoxydhydrat; er fand, daß Eisenoxydhydrat wässeriges kiesels. Natron zersetzt und kiesels. Natron gebildet wird. Bei stetem Auf-tropfen von Gewässern, welche saures kohlen. Eisenoxydul enthalten, auf Mineralien, die alkalische Silicate enthalten, kann das aus dem Carbonat entstandene Eisenoxydhydrat die Kieselsäure der alkalischen Silicate ergreifen und an deren Stelle Eisenoxysilicate treten lassen, während die aus dem Eisencarbonat frei gewordene Kohlensäure sich mit den Alkalien verbindet und die kohlen. Alkalien fortgeführt werden. Bischof nimmt eine solche Einwirkung an bei der Bildung von Glimmerarten aus Feldspath, die er untersuchte (3). I ist veränderter Feldspath von Warmsteinach im Fichtelgebirge und II aus demselben hervorgegangener Glimmer. III ist umgewandelter Feldspath aus der Gegend von Finbo in Schweden; Blum hatte die umgewandelte Masse als ein Gemenge von Speckstein, Quarz und Glimmer beschrieben, Bischof betrachtet sie als einen pseudomorphen Glimmer. (IIIa ist die ganze Analyse, IIIb die mittelst Flufssäure erhaltenen Bestimmungen; von allen Substanzen lag zu wenig Material vor, als daß vollständige Analysen hätten ausgeführt werden können; die eingeklammerten Zahlen sind aus der Differenz bestimmt.) Bildung von Glimmer aus andern Mineralien.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	KO	NaO	Glüh-verlust	Summe
I)	(67,95)	12,76	2,09	—	—	—	16,66	0,54		100,00
II)	(60,51)	25,00	7,77	—	—	Spur	3,92	0,15	2,65	100,00
III	{ a 55,18	19,87	13,30	Spur	1,18	0,17	5,87	1,35	0,31	97,23
	{ b	19,82	13,29				5,87	1,35		

(1) Jahrb. Miner. 1855, 315. — (2) Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preuss. Rheinlande, 12. Jahrg., 308. — (3) Dasselbst, 318.

Bildung von  
Glimmer aus  
andern Mineralien.

Nach Bischof ist bei der Umwandlung des Feldspaths in Glimmer Kieselsäure und ein Theil der Alkalien ausgeschieden und dagegen Thonerde und Eisenoxyd aufgenommen worden; bei I und III sei es kaum zu bezweifeln, daß derjenige Theil des Feldspaths, welcher im zersetzten Zustand noch vorhanden war, die Thonerde dem anderen in Glimmer umgewandelten Theil geliefert habe. Die Aufnahme des Eisenoxyds erkläre sich aus der vorher besprochenen Zersetzung alkalischer Silicate durch Eisenoxydhydrat.

Kjerulf (1) suchte für die Erklärung der Bildung des Kaliglimmers nach Feldspath im Granit von Hirschberg durch einige Analysen beizutragen. Er analysirte I umgewandelte Krystalle, wie sie Feldspath, Glimmer und Quarz enthaltend vorkommen, II den durch Schlämmen möglichst für sich erhaltenen silberweißen Glimmer, III die bei dem Schlämmen zurückgebliebenen rothen anscheinend unveränderten Feldspathstücke, und IV das durch wiederholtes Schlämmen vom Glimmer möglichst (doch nicht ganz) befreite feinere Feldspathpulver.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	KO	NaO	Fl	Glühverlust
I)	62,082	23,076	2,330	0,899	8,914			2,699
II)	51,732	28,755	5,372	0,620	8,282	2,136	0,831	—
III)	70,819	17,369	0,658	0,350	8,893	1,911	—	—
IV)	61,318	23,025	7,330	1,479	4,674	2,179	—	—

Ueber die Bildung von Glimmer vgl. S. 956 und S. 977; über die aus Augit vgl. S. 926 u. 948.

Umwandlung  
des Andalusits.

Roth (2) beschrieb einen Andalusitkrystall von Lienz in Tyrol, welcher auf seiner Oberfläche und im Innern große Blätter von weißem Glimmer (I) zeigte und im Uebrigen ganz in grauen (durch Glühen gelblich-weißen) Disthen (II; spec. Gew. 3,401) umgewandelt war. Die Analysen ergaben :

(1) Aus Nyt Magaz. för Naturvidensk. VIII, 2, 173 in J. pr. Chem. LXV, 190; Jahrb. Miner. 1856, 38. — (2) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. VII, 15; Jahrb. Miner. 1856, 37.

	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Glühverlust	Alkalien	Umwandlung des Andak- sits.
I)	44,71	4,12	85,29	0,98	0,39	5,69	8,82 *)	
II)	86,74	2,80 **)	59,65	—	0,49	—	—	

\*) aus dem Verlust. — \*\*) manganhaltig.

Roth erklärt die Bildung des Glimmers durch Einwirkung von aus Feldspath ausgelaugtem saurem kiesel. Kali.

A. Dollfus (1) erhielt bei der Analyse eines von F. Sandberger im Schalstein von Balduinstein in Nassau gefundenen, in Zersetzung begriffenen Labradorkrystals:

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	KO	NaO	HO	Summe
52,974	25,489	8,708	9,858	2,118	4,610	1,397	100,000.

Umwandlung  
des Labra-  
dors.

C. v. Hauer (2) fand in umgewandelten Hornblende-krystallen von Wolfsberg bei Tschernoschin in Böhmen:

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	HO	Summe
43,27	15,46	17,00	9,98	11,06	1,85	98,57.

Umwandlung  
der Horn-  
blende.

Th. Richter (3) beschrieb ein eigenthümliches Zersetzungsproduct des Bleiglanzes, aus der Grube Estrella in der Sierra Almagrera in Spanien. Die untersuchten Stücke bestanden aus einer mit Bleiglanz innig verwachsenen derben, wenig glänzenden, graulich schwarzen Masse, welche im Mittel 60,8 pC. Chlorblei, 26,0 Schwefelblei, 2,5 Schwefelmetalle von Eisen, Kupfer, Antimon und Silber, und 10 freien Schwefel enthielt. K. C. v. Leonhard (4) bemerkt, dafs auch der Bleiglanz vom Willibald im Revier Meschede im Siegen'schen Schwefel auf der Absonderungsfläche zeigt (vgl. auch S. 969 f.).

Umwandlung  
des Bleiglan-  
zes.

G. Rose (5) zeigte, dafs die Pseudomorphosen aus Schaumkalk nach Gyps von Wiederstädt im Mansfeld'schen den kohlens. Kalk als Arragonit, und nicht wie bisher an-

Arragonit  
nach Gyps.  
(Schaum-  
kalk.)

(1) J. pr. Chem. LXV, 211; Pharm. Centr. 1855, 552. — (2) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, VI. Jahrg., 1. Heft, 155. — (3) Aus d. Berg- u. Hüttenm. Zeitung 1855, 223 in Jahrb. Miner. 1856, 435. — (4) Jahrb. Miner. 1856, 436. — (5) Pogg. Ann. XCVII, 161; Berl. Acad. Ber. 1855, 707; J. pr. Chem. LXVII, 308; Chem. Centr. 1856, 150; Instit. 1856, 194.

Arragonit  
nach Gyps.  
(Schaum-  
kalk.)

genommen als Kalkspath enthalten (das spec. Gew. dieses Schaumkalks fand Rose = 2,98 bis 2,99, dem des Arragonits entsprechend; nach dem Glühen aber = 2,72, wie das des Kalkspaths); diese Pseudomorphosen enthalten Krystallindividuen, die eine unter sich parallele und zu dem ursprünglichen Gypskrystall ganz bestimmte Lage haben. Er bespricht weiter das Vorkommen des Schaumkalks an anderen Localitäten und hebt hervor, wie der Beweis, daß der Schaumkalk eine Pseudomorphose des Arragonits nach Gyps sei, das erste bekannte Beispiel aufstellt, daß der Arragonit pseudomorph vorkommen kann.

Serpentin  
nach Horn-  
blende und  
Augit.

Die Serpentinkrystalle von Easton in Pennsylvanien waren von G. Rose (1) für Pseudomorphosen nach Hornblende und Augit erklärt worden, und namentlich die Uebereinstimmung mit Augitformen hatte sich dabei genügend ergeben. Später waren diese Serpentinkrystalle, hauptsächlich wegen Verschiedenheiten in den Winkeln der hornblendeförmigen Serpentinkrystalle und denen von eigentlichen Hornblendekrystallen, als ursprüngliche betrachtet worden (2). Diese Verschiedenheiten fand aber Dana (3) nicht bestätigt, welcher an solchen hornblendeförmigen Serpentinkrystallen von Easton  $P:P$  im klinodiagonalen Hauptschnitt =  $148^{\circ}15'$  bis  $148^{\circ}30'$ , und die Neigung der klinodiagonalen Endkante von  $P$  zu  $\infty P \infty$  (einer unebenen zugerundeten Fläche) =  $104\frac{1}{2}^{\circ}$  bis  $105^{\circ}$  fand (bei Hornblende sind die entsprechenden Winkel  $148^{\circ}30'$  und  $106^{\circ}$ ). Dana betrachtet deshalb diese Krystalle allerdings als Pseudomorphosen und bemerkt noch, daß nach Swift's (von welchem er die Krystalle erhielt) Beobachtung bei Easton auch unveränderte Hornblende- und Augitkrystalle von ähnlichen Formen, wie die am Serpentin sich findenden, vorkommen.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 802 f. 828. 846. — (2) Jahresber. f. 1854, 871. — (3) Sill. Am. J. [2] XIX, 368.

Kenngott (1) beschrieb eine dem Serpentin ähnliche Pseudomorphose des Diopsids, wahrscheinlich aus dem Piemontesischen. Serpentin  
nach  
Diopsid.

Bezüglich des Minerals, welches von Scheerer (2) als das Ursprüngliche für die Specksteinpseudomorphosen von Altenberg erklärt und als Prosopit bezeichnet wurde, haben G. J. Brush (3) und Dana (4) einige Angaben gemacht. Brush fand die Eigenschaften der s. g. Prosopitkrystalle sehr wechselnd. Die Krystalle waren hellviolett und durchsichtig bis weiß und undurchsichtig, die Härte schwankend zwischen 4 und 1. Die violetten Krystalle erwiesen sich als Flusspath, die weicheren bestanden mehr oder weniger aus einem wasserhaltigen Thonerdesilicat. Dana fand die Krystalle, bei äußerlich rhombischer Form (welche durch parallelfächige Hemiëdrie der auftretenden Pyramiden einen monoklinometrischen Habitus zeigt) (5), aus Flusspath bestehend, dessen Spaltungsrichtungen parallel die Krystalle theilbar waren; ein Krystall zeigte sich an dem einen Ende aus violettem Flusspath, an dem anderen aus weißem Kaolin bestehend. Prosopit.

Dauber (6) fand an ausgewählten Krystallen des Honigsteins von Artern  $P : P$  in den Endkanten  $= 118^{\circ} 17'$  bis  $118^{\circ} 6'$ , als den wahrscheinlichsten Werth  $118^{\circ} 14'$ , woraus das Axenverhältniß  $= 1,3400 : 1$  folgt. Organoide.  
Honigstein.

Kenngott (7) konnte an, auf holzartiger Braunkohle von Uznach in der Schweiz aufgewachsenem Scheererit die Scheererit.

(1) Wien. Acad. Ber. XVI, 161. — (2) Jahresber. f. 1858, 858 f. — (3) Sill. Am. J. [2] XX, 278; J. pr. Chem. LXVI, 478. — (4) Sill. Am. J. [2] XX, 274. — (5) Dana deutet die Flächen, von Scheerer abweichend, als  $\infty \tilde{P} 2 : \infty \tilde{P} \infty : 2 P : 2 \tilde{P} 3 : 2 \tilde{P} \infty$ ; im brachy-diagonalen Hauptschnitt fand er  $\infty \tilde{P} 2 : \infty \tilde{P} 2 = 74^{\circ} 30'$ ,  $2 P : 2 P = 181$  bis  $134^{\circ}$ ,  $2 \tilde{P} \infty : 2 \tilde{P} \infty = 118^{\circ} 15'$ , und in diesem Hauptschnitt ist durch die angegebene Hemiëdrie der Krystall auf derselben Seite oben anders ausgebildet, als unten. Dana findet die Form des Prosopits der des Datoliths vergleichbar (vgl. Jahresber. f. 1853, 859). — (6) Pogg. Ann. XCIV, 410. — (7) Wien. Acad. Ber. XIV, 271.



**Scheererit.** Krystallform erkennen. Sie ist monoklinometrisch; die beobachteten Flächen waren ( $\infty P \infty$ ) (durch das Vorherrschen dieser Flächen sind die Krystalle dünn-tafelförmig).  $\infty P . - P . + P \infty$ ; im klinodiagonalen Hauptschnitt ist Kante von  $\infty P$  : Kante von  $- P = 123\frac{1}{4}^\circ$ , Kante von  $- P$  zu  $+ P \infty = 135^\circ$ ,  $+ P \infty$  : Kante von  $\infty P = 101\frac{1}{4}^\circ$ . — Auf Braunkohle, angeblich vom gleichen Fundort, beobachtete Kenngott auch ein wachsglänzendes, honiggelbes, durchsichtiges, sprödes, amorphes, vom Scheererit verschiedenes Harz.

**Branchit.** Ueber den Branchit hat Savi (1) Mittheilungen in geologischer Beziehung gemacht, und Piria (2) die Zusammensetzung desselben ermittelt. Letzterer fand bezüglich der physikalischen Eigenschaften die früheren Angaben bestätigt (das spec. Gew. bestimmte er  $= 1,0442$  bei  $18^\circ$ ), und die Zusammensetzung der aus Alkohol umkrystallisirten Substanz fand er dem Aequivalentverhältniſs  $C_6H_8$  entsprechend (gefunden  $87,0$  pC. C und  $13,4$  H).

**Scleretinit.** J. W. Mallet (3) hält das als Pyroretin (4) bezeichnete Erdharz mit dem von ihm als Scleretinit (5) beschriebenen für identisch.

**Jaulingit.** Jaulingit nennt Zepharovich (6) ein fossiles Harz aus der Jauling nächst St. Veit an der Triesting in Nieder-Oesterreich, wo es in Lignit-Stämmen vorkommt. Es bildet knollige Massen, ist auf den frischen amorphen Parthieen lebhaft hyacinthroth, zeigt fettglänzende flachmuschelige Bruchflächen, ist in sehr dünnen Splittern durchsichtig, giebt gelbes Pulver, ist spröde; die Härte fällt zwischen die des Kalkspaths und die des Gypses, das spec. Gew. ist  $1,098$  bis  $1,104$ . Nach Ragsky besteht es aus einem in Schwefelkohlenstoff löslichen Theil (dieser ist braungelb, spröde, bei  $50^\circ$  klebrig und weich, bei  $70^\circ$  zäheflüssig, löst

(1) Cimento I, 842. — (2) Cimento I, 846. — (3) Sill. Am. J. [2] XXI, 210. — (4) Jahresber. f. 1854, 877. — (5) Jahresber. f. 1852, 908. — (6) Wien. Acad. Ber. XVI, 866; Jahrb. Miner. 1855, 619.

sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Alkalien, und Jankagitt.  
ergab 78,0 pC. C und 10,1 H) und einem aus dem Rück-  
stand durch Aether ausziehbaren Theil (dieser ist braungelb,  
spröde, erweicht bei 135°, wird bei 160° zäheflüssig, löst  
sich leicht in Alkohol und in Aether, nicht in kochendem  
kohlens. Kali, wohl aber in warmem Aetzkali, und ergab  
70,9 pC. C und 7,9 H).



# Chemische Geologie.

---

Allgemei-  
nes.  
Spaltungs-  
richtungen  
der Gesteine.

Laugel (1) machte Mittheilungen über die Absonderungsrichtungen, welche man, unabhängig von der gewöhnlichen Schichtung, in manchen Gesteinen beobachtet und die er als Spaltungsrichtungen der Felsarten bezeichnet. Er suchte ihre Bildung und Anordnung als Resultat der Elasticitätskräfte abzuleiten, welche in dem Innern der Erdkruste in Folge des Gewichts derselben und des auf sie einwirkenden Drucks zur Wirkung kommen.

Bildung der  
Erzgänge.

Forchhammer (2) hat, im Anschluß an seine früheren Versuche (3) über die Einwirkung des Chlornatriums auf Mineralsubstanzen, weitere Mittheilungen über den Einfluß dieses Salzes auf die Bildung von Mineralien gemacht. Er untersuchte, welche Substanzen nach dem Schmelzen des Chlornatriums mit Gesteinen von dem ersteren aufgenommen werden, und zwar erstreckten sich seine Versuche von plutonischen Gesteinen auf Diorite, Granite, Porphyre, Basalt, Trapp; von metamorphischen Gesteinen auf Gneufs, Glimmerschiefer; von älteren neptunischen Bildungen auf

(1) Compt. rend. XL, 182; Instit. 1855, 26; Bull. géol. [2] XII, 363. — (2) Pogg. Ann. XCV, 60; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 423 (vgl. W. Knop's Bemerkungen am letzteren Orte). — (3) Jahresber. f. 1854, 324.

Dachschiefer, Tafelschiefer; von neueren Bildungen auf <sup>Bildung der Erzlager.</sup> Geschiebethon, Gartenerde, Geschiebemergel, Marscherde, Thone und Pflanzenaschen. Folgende Metalle wurden durch Chlornatrium aus den verschiedenen Gestein- und Erdarten ausgezogen: Gold (sehr zweifelhaft), Silber, Kupfer, Blei, Wismuth, Kobalt, Nickel, Zink, Eisen (in großer Menge), Mangan (nächst Eisen am häufigsten). — Wir führen von Forchhammer's weiteren Untersuchungen hier nur die von ihm als die hauptsächlichsten bezeichneten Resultate an: 1) daß die Gesteine ursprünglich außer dem Eisen und Mangan regelmäßig verschiedene andere Metalle eingemengt enthalten; 2) daß diese Metalle in den Gesteinen als kieselensaure Verbindungen zugegen sind; 3) daß die Bestandtheile der für Erzgänge charakteristischen Ganggesteine, Quarz, Kalkspath, Flusspath und Schwerspath, sich alle in den Gebirgsarten vertheilt vorfinden; 4) daß die in den Gesteinarten verschiedener Länder vorkommenden Metalle dieselben sind, welche in diesen Ländern auf den eigenthümlichen Metallagerstätten vorkommen; 5) daß die metallhaltenden Gestein- und Erdarten, wenn sie mit Chlornatrium geschmolzen oder auch nur damit erhitzt werden, durch Umtausch der Bestandtheile in Wasser auflösliche Chloride bilden, in denen die mehrsten Metalle, selbst das Silber, dessen Chlorid in Chlornatriumlösung gelöst wird, vorkommen; 6) daß bei Schmelzversuchen der Gesteine mit Chlornatrium die flüchtigen Chloride durch Verflüchtigung verschwinden, daß aber ihre Gegenwart in den Gesteinen und daraus gebildeten Erdarten durch Schmelzen derselben mit Chlornatrium, schwefels. Kali und Kohle bewiesen werden kann, indem die Schwefelverbindungen dieser Metalle in der Auflösung des Schwefelalkali's zugegen sind; 7) daß die Pflanzen neben den anderen, im Boden vorkommenden häufigeren Bestandtheilen auch die Metalle mit bestimmter Auswahl anziehen, und daß die Metalle, die auf diese Weise in den Pflanzenaschen nachgewiesen sind, außer Eisen und Mangan, Kupfer,

Bildung der  
Erzgänge.

Blei, Zinn, Kobalt, Nickel und Zink sind, sowie daß dieselben Pflanzen auch Baryt enthalten. — Forchhammer betrachtet es als hiernach kaum mehr einem Zweifel unterworfen, daß die Ausfüllungen der gewöhnlichen Metallgänge aus dem Nebengestein der Gänge herrühren können und höchst wahrscheinlich herrühren, und er geht darauf ein, in den Hauptzügen die chemischen Verhältnisse zu erörtern, unter welchen die Metalle und Gangarten aus den Nebengesteinen ausgezogen und als Erze auf den Gängen abgesetzt werden können.

Alb. Müller (1) besprach die Entstehung der Eisen- und Manganerze im Jura. — Gutberlet (2) machte Mittheilungen über die Bildung von Sphärosiderit und Bohnerz in basaltischen Gesteinen; ferner (3) über die Zeitfolge der höheren Oxydation des Mangan- und des Eisenoxyduls (daß sich ersteres in seinen kohlen. Verbindungen früher und leichter höher oxydire, als letzteres), und ihre geologische Bedeutung. — Wir müssen auf die Abhandlungen verweisen.

Vergl. auch die S. 977 ff. besprochenen Umwandlungen von Gesteinsbestandtheilen.

Bildung der  
Quarzgänge.

Quarzgänge (von gemeinem Quarz und Amethyst) als Wasserbildung, im Bohnerze am rothen Berge bei Lettowitz in Mähren, beschrieb Glocker (4).

Gesteins-  
umbildung.

Carius (5) hat als einen Beitrag zur Erkenntniß der metamorphischen Umbildungen Analysen von Gesteinen des Thonschieferdistrictes im Voigtlande und Neustädter Kreis (Königreich Sachsen) ausgeführt. Dieses Thonschiefergebiet wird durch zwei nicht sehr bedeutende Granitablagerungen durchbrochen, in deren Nachbarschaft der Thon-

(1) Aus d. Verhandl. d. naturf. Gesellsch. in Basel 1854, 98 in Jahrb. Miner. 1855, 856. — (2) Jahrb. Miner. 1855, 166. — (3) Jahrb. Miner. 1855, 480. — (4) Pogg. Ann. XCV, 610; J. pr. Chem. LXVII, 191. — (5) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 45; J. pr. Chem. LXV, 118; Pharm. Centr. 1855, 313.

schiefer in ein äußerst festes krystallinisches Gestein umgewandelt ist, dessen allmälliger Uebergang in den gewöhnlichen Thonschiefer daselbst sehr gut beobachtet werden kann. Die untersuchten Stücke waren von Naumann mitgetheilt :

I scheinbar ganz unveränderter Thonschiefer aus dem Steinbruch beim oberen Lengenfelder Vorwerk, von ausgezeichneter, doch nicht sehr dünnschieferiger Structur, bläulich-grau, weich und leicht zerreiblich, von 2,640 spec. Gew.; läßt auch unter dem Mikroskop keine Glimmerblättchen erkennen. — II von der flachen Waldkuppe westlich von Eichgrün, einige Tausend Fuß näher der Granitgrenze, von unvollkommen schieferiger Structur, ziemlich hart und schwerer zerreiblich als I, von 2,798 spec. Gew.; besteht aus einer dem unveränderten Thonschiefer sehr ähnlichen Grundmasse und vielen kleinen braunen rundlichen Concretionen, welche mikroskopische glimmerähnliche Blättchen einschließen. — III metamorphischer Thonschiefer von der flachen Waldkuppe am Wege von Eichgrün nach der Schreiersgrüner Mühle, 2000 bis 3000 Fuß näher der Granitgrenze; zeigt dünn-plattenförmige Absonderung, ohne gerade schieferige Structur zu besitzen, ungefähr eben so hart wie II, von 2,773 spec. Gew.; besteht aus röthlich-grauer Grundmasse und vielen grauen rundlichen Concretionen, welche unter dem Mikroskop mehr Glimmerschüppchen, als II, einschließen. — IV metamorphischer Thonschiefer von der langen Leithe nördlich von Schreiersgrün; hartes, sehr schwer zerreibliches Gestein, welches nicht mehr schieferige Structur oder plattenförmige Absonderung zeigt, von 2,758 spec. Gew.; sieht auf den Bruchflächen dadurch gestreift aus, daß die röthlich-graue Grundmasse mit bald dünneren, bald dickeren Lagen einer sehr krystallinischen, schon mit bloßem Auge erkennbare glimmerartige Blättchen einschließenden, grauen Substanz abwechselt. — V metamorphischer Thonschiefer etwa 600 Fuß unterhalb der Grenze bei der Mühle von Schreiersgrün anstehend; hartes Gestein ohne alle Schieferstructur, von 2,864 spec. Gew.; die graublaue Grundmasse ist mit, hauptsächlich zu einzelnen Concretionen vereinigten Glimmerschuppen so erfüllt, daß das Gestein ein vollkommen krystallinisches Ansehen gewinnt. — VI ein äußerst harter, sehr krystallinischer Cornubianit, bei Rebersgrün an der Granitgrenze als das Extrem der Umwandlung des grünlich-grauen Thonschiefers auftretend; graubraun, von 2,636 spec. Gew.

Die Analysen ergaben :

	SiO <sub>2</sub> ·	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
I)	59,385	22,069	6,816	0,273	0,286	8,608	2,109	8,849	8,471	101,816
II)	60,028	19,113	7,373	0,141	1,165	2,186	8,198	8,785	8,998	100,982
III)	60,605	24,055	5,687	0,280	0,412	1,781	0,776	8,648	8,805	100,549
IV)	63,174	19,288	4,935	0,537	0,888	1,599	1,829	4,193	3,962	99,905
V)	60,005	24,104	6,436	0,137	0,173	1,872	2,087	2,797	2,752	100,363
VI)	61,387	20,803	6,606	0,246	0,903	2,105	8,262	2,966	1,476	99,754

Gesteins-  
umbildung.

Auf 100 Th. wasserfreier Substanz berechnet :

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	NaO	KO
I)	60,385	22,440	6,931	0,278	0,239	3,668	2,145	3,914
II)	61,893	19,706	7,603	0,146	1,198	2,255	3,296	3,903
III)	62,323	24,736	5,848	0,288	0,424	1,832	0,798	3,751
IV)	65,846	20,104	5,144	0,560	0,404	1,666	1,906	4,370
V)	61,474	24,694	6,594	0,140	0,177	1,918	2,138	2,865
VI)	62,463	21,167	6,722	0,250	0,919	2,142	3,319	3,018
Mittel :	62,397	22,141	6,474	0,277	0,560	2,247	2,267	3,637

Aus diesen Analysen ergibt sich, daß keiner der einzelnen darin aufgeführten Gesteinsbestandtheile mit der Entfernung von dem metamorphosirenden Granit eine regelmäßige Ab- oder Zunahme zeigt, sondern daß vielmehr die Schwankungen in der Zusammensetzung ganz unabhängig von dieser Entfernung auftreten, ihrer Größe nach aber sich vollkommen unregelmäßig verhalten und keine bedeutenderen Schwankungen zeigen, als sie bei Bauschanalysen mechanischer, angehenden Zersetzungen unterworfenen Gemenge überhaupt erwartet werden können. Carius schließt, daß die Veränderung weder auf einer Zufuhr, noch auf einem Verlust von Stoffen, sondern nur auf einer mechanischen und chemischen Umsetzung vorhandener Substanz beruhen kann, und er läßt es noch dahingestellt sein, ob in diesem Falle die Gesteinsveränderung ursprünglich durch eine vom Granit ausgehende Wärmewirkung herbeigeführt wurde, oder ob sie auf einer durch neptunische Einflüsse an Ort und Stelle bedingten Umsetzung beruhe.

Verkieselung.

E. E. Schmid und M. J. Schleiden (1) haben Untersuchungen über die Natur der Kieselhölzer angestellt; Ersterer ließ die chemische Zusammensetzung durch Compt er untersuchen, Letzterer hat die organische Structur beschrieben und die Resultate zusammengestellt. Gegenstand der Untersuchung waren :

(1) Aus Schmid's u. Schleiden's Schrift über die Natur der Kieselhölzer (Jena 1855) in Jahrb. Miner. 1855, 576.

I Peuce Schmidiana Schld. von Pondichery (Hornstein), II Psaronius <sup>Verkieselung.</sup> Cottai Corda von Chemnitz, III Dadoxylon stigmolithus Endl. von da (II u. III sächsische Staarsteine), IV Ungerites tropicus Schld. von Kostenblatt, V Peuce dubia Schld. von ?, VI Peuce sibirica Schld. aus Sibirien (IV, V u. VI viel weniger hart), VII Schmidites vasculosus Schld. von Tapolosan, VIII Peuce pauperrima Schld. aus dem Zempliner Comitatz, IX Peuce Zipseriana Schld. von Libethen (VII, VIII u. IX ungarische Holzopale), X Peuce australis Ung. von New-Süd-Wales (Halbopal).

Die Analysen ergaben (die eingeklammerten Zahlen geben die Menge der in Kali löslichen Kieselsäure an) :

	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	NaO	Glüh- verlust	Summe
I)	97,1 (12,8)	1,8	0,1	0,8	0,2	1,0	100,0
II)	96,2 (17,6)	2,6	0,2	0,1	0,4	1,1	100,6
III)	96,2 (13,4)	1,5	1,1	0,1	0,3	1,0	100,5
IV)	96,6 (19,1)	1,7	0,4	—	0,3	1,4	100,5
V)	94,8 (11,9)	1,4	1,9	0,1	0,3	1,4	99,5
VI)	93,0 (15,9)	0,5	0,2	0,1	0,8	5,6	99,8
VII)	94,8 (86,9)	0,8	0,1	0,1	0,3	3,8	98,9
VIII)	93,1 (89,8)	2,9	0,1	—	0,2	4,8	101,1
IX)	91,1 (75,4)	3,8	0,6	0,1	0,6	4,7	100,9
X)	93,8 (92,7)	1,0	0,1	0,1	0,2	5,1	100,3.

Es werden hieran folgende Bemerkungen geknüpft. — Der Fossilisirungs-Proceß ist ein äußerst mannichfaltiger. Entweder verkieselnd die Hölzer frisch oder erst nach ihrer Verwandlung in Braunkohle. Der Proceß ist sehr langsam; die kieselerde-haltige Flüssigkeit scheint sich vorzugsweise in den Zellenwänden herabzuziehen, von hieraus in die Zellenhöhlen zu dringen, und diese in strahligen concentrischen Schalen oder in traubigen Massen bald mehr und bald weniger zu erfüllen. Er ist niemals auf größeren Strecken ein gleichförmiger, oft auf den kleinsten Stellen nebeneinander durch kleine Beimengungen verschieden färbender Substanzen verschieden modificirt. — Die Naturverhältnisse, unter welchen der Verkieselungsproceß eintrat, müssen immer mit der Gegenwart schwefelsäurehaltender Quellen vergesellschaftet gewesen sein; denn man findet fast kein verkieseltes Holz, welches nicht deutlich in größerem oder geringerem Grade und Umfange die



**Verkieselung-**characteristische Einwirkung dieser Säure auf die Zellwände bald frischer Hölzer und bald schon ausgebildeter Braunkohle zeigt. — Man erkennt an mehreren verkieselten Hölzern den stetigen Uebergang von wohl erhaltenem Holze bis zum völlig structurlosen Opal. Dieser Uebergang wird durch längere und intensivere Einwirkung der Schwefelsäure bedingt, und die Vertheilung der kleinen übrig bleibenden Partikelchen organischer Substanz verursacht eben das Opalisiren in der übrigen homogenen Kieselmasse. — Zur gründlichen Erkenntniß der verkieselten Hölzer ist die Untersuchung dünner Schiffe nothwendig.

**Gerölle mit Eindrücken.**

G. Bischof (1) hat Versuche angestellt über die Bildung der in diesen Berichten bereits öfter (2) besprochenen Gerölle mit Eindrücken. Als auf eine Marmorplatte ein kegelförmiges Quarzgeschiebe gelegt und stark belastet, dann salzsäurehaltiges Wasser hinzugegossen wurde, entstand im Verlauf von 14 Tagen eine linsengroße Vertiefung an der Stelle, wo das Quarzgeschiebe lag. Ebensolche Eindrücke wurden erhalten, wenn Quarz auf Marmor trocken und wenn Marmor auf Marmor bei Gegenwart von Wasser einwirkte. Bischof erklärt hiernach das ganze Phänomen für ein mechanisches, obgleich es durch die Gegenwart von Wasser befördert wird; die Vertiefungen werden alsdann glatt, im trockenen Zustande rauh.

**Bildung des Kalktuffs.**

C. Märtens (3) hat bezüglich der Kalktuffbildung aus gypshaltigen Quellen seine Ansichten mitgetheilt. Er glaubt, daß hierbei wesentlich die sich zersetzenden organischen Substanzen mitwirken, welche mit den Eisenoxydulverbindungen bei Abschlus der Luft den Gyps zerlegen, und Schwefeleisen, Kohlensäure und kohlens. Kalk bilden. Letzterer löse sich im Quellwasser mittelst der Kohlensäure auf, werde aber von den Eisenoxydulverbindungen, wenn

(1) Verhandl. d. naturhist. Ver. d. Rheinlande, 12. Jahrg., S. LXI.  
— (2) Jahresber. f. 1850, 784; f. 1853, 882; f. 1854, 888. — (3) Jahrb. Miner. 1855, 33.

diese nicht ganz zu Schwefeleisen wurden, wieder ausgeschieden.

Huyssen (1) hat die Soolquellen des Westphälischen Kreidegebirges, ihr Vorkommen und ihren muthmaßlichen Ursprung besprochen. Er leitet diesen Ursprung nicht von Steinsalzlageren ab, sondern von dem Chlornatriumgehalt, welchen das Meer in den Gesteinen der westphälischen Kreide zurückgelassen und der, so gering auch seine Menge in den Gesteinen ist, doch bei der großen Ausdehnung der letzteren hinreicht, die das Gestein durchdringenden Wasser zu armen Soolen zu machen.

Ursprung  
von Sool-  
quellen.

Haughton (2) hat die Granite des südöstlichen Irlands untersucht. Nach ihm zerfallen diese in zwei Gruppen, *A* eine von Booterstown und Dalkey (Grafschaft Dublin) bis Poulmounty bei New Ross (im Süden der Grafschaft Carlow) sich erstreckende, und *B* eine von Ballinaclash (Wicklow) bis Camarus Hill (Wexford) sich erstreckende Kette. Directe Beweise für eine Verschiedenheit des Alters beider Ketten sind nicht vorhanden; beide sind neuer als die silurischen Schichten. Zur Unterscheidung der Granite beider Ketten kann nach Haughton dienen, daß die Granite der Gruppe *A* mehr Kali als Natron enthalten, die Granite der Gruppe *B* mehr Natron als Kali; er hält letztere für neuer. Wir lassen hier Haughton's Analysen und seine indirecte Berechnung, wieviel Quarz, Feldspath und Glimmer in die Zusammensetzung der untersuchten Granite eingehe, folgen.

Ungeschichtete  
Gesteine.  
Granit.

#### Granite der Gruppe *A*.

I von Dalkey (Dublin); spec. Gew. 2,647; feinkörnig, mit schwarzem und durchsichtigem Glimmer. — II von Foxrock (Dublin); spec. Gew. 2,688; grobkörnig. — III vom Three-Rock-Berg (Dublin); spec. Gew. 2,652; ziemlich grobkörnig. — IV von Enniskerry (Wicklow); spec. Gew.

(1) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. VII, 17. 567. — (2) Phil. Mag. [4] X, 28; J. pr. Chem. LXVI, 488.

Granit. 2,633; ziemlich grobkörnig, enthält Adern von schwarzem Turmalin. — V von Ballyknocken (Wicklow); spec. Gew. 2,636. — VI von Killballyhugh (Carlow); spec. Gew. 2,616; feinkörnig. — VII von Blackstairs (Wexford); spec. Gew. 2,622; von mittlerem Korn. — VIII von Ballyleigh (Wexford); spec. Gew. 2,627; feinkörnig.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	KO	NaO	Glüh- verlust	Summe
I)	70,38	12,64	3,16	2,84	0,53	5,90	3,13	1,16	99,74
II)	73,00	13,64	2,44	1,84	0,11	4,21	3,53	1,20	99,97
III)	70,28	16,44	2,60	2,04	Spur	5,79	2,82	—	99,97
IV)	74,24	13,64	1,40	1,48	Spur	3,95	2,72	1,20	98,68
V)	70,82	14,08	3,47	2,65	0,31	4,64	2,31	1,39	99,67
VI)	73,24	15,45	1,60	0,99	Spur	4,59	3,08	1,20	100,15
VII)	73,20	15,48	1,72	0,96	Spur	4,80	3,18	—	99,34
VIII)	73,28	12,64	2,00	1,72	Spur	4,70	2,97	1,04	98,35

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Quarz . . .	23,60	20,47	35,42	20,33	34,64	32,84	32,84	26,63
Feldspath . . *)	69,66	59,68	45,83	68,97	38,37	41,19	67,45	
Glimmer . . .	6,71	19,82	17,38	10,37	27,14	25,31	4,27	

\*) Haughton erklärt sich dagegen, daß dieser Granit ein ternäres Gemenge von Quarz, Feldspath und Glimmer sein könne.

### Granite der Gruppe B.

I von Cushbawn (Wicklow); spec. Gew. 2,671; enthält auch Hornblende, die untersuchte Probe auch 1,34 pC. kohleens. Kalk. — II von Croghan Kinshela (Wicklow); spec. Gew. 2,629; enthält Quarz, Feldspath und Chlorit; die untersuchte Probe bestand fast nur aus Quarz und Feldspath (wahrscheinlich Albit). — III von Ballymoty (Wexford); spec. Gew. 2,659; feinkörnig, doch unterscheidbar Feldspath, Quarz und schwarzen Glimmer enthaltend. — IV von Ballynamuddagh (Wexford); spec. Gew. 2,670; grobkörnig, mit großen Tafeln schwarzen Glimmers.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	KO	NaO	Glüh- verlust	Summe
I)	70,32	11,24	4,80	3,01	0,73	2,27	3,39	1,62	97,38
II)	80,24	13,24	0,72	0,89	Spur	0,40	5,58	—	101,07
III)	66,60	13,26	7,32	3,86	1,22	2,31	3,60	2,34	100,01
IV)	68,56	14,44	5,04	3,85	0,48	2,78	3,36	1,00	99,46
				Quarz	Feldspath	Glimmer			
				III	3,08	96,02	0,91		
				IV	9,62	84,05	5,79		

Der Granit vom Three-Rock-Berg (Dublin) ist auch von Galbraith (1) untersucht worden, welcher darin fand:

(1) Phil. Mag. [4] X, 115.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	KO	NaO	Glühverlust	Summe	Granit.
70,32	16,12	3,20	1,84	4,65	3,39	0,96	99,98.	

Ueber den Alkaligehalt der Feldspathe in diesen Graniten vgl. auch S. 942.

Kjerulf (1) hat seine chemisch-geognostischen Untersuchungen über das Christiania-Silurbecken veröffentlicht. Von den Resultaten seiner Analysen sind viele, über die bereits Mittheilungen vorlagen, in früheren Jahresberichten (2) angeführt. Wir nehmen hier und in dem Folgenden diejenigen Ergebnisse auf, welche noch nicht in diesen Berichten angeführt wurden. Für die Syenite, Augitgesteine und Grünsteine hat Kjerulf die von ihm gefundenen Resultate nach Bunsen's Gesteinmischungsgesetze (3) berechnet, zur Bestimmung des Mischungsverhältnisses der normal-trachytischen und der normal-pyroxenischen Masse. Wir geben hier, wie im vorhergehenden Jahresbericht, die unmittelbaren Resultate der Analyse und die daraus für 100 Th. wasserfreier Substanz berechneten; ferner  $\alpha$ , die Menge normal-pyroxenischer Masse, die mit 1 Th. normal-trachytischer Masse gemischt die Zusammensetzung des Gesteins ergibt.

Syenit; Feldspathporphyr; Augitgesteine.

Von Syeniten, Porphyren u. a. sind anzuführen :

I Grüner feinkörniger Syenit vom Vettakollen, dicht bei Barnekjern, wahrscheinlicher Diabas als Syenit. — II Syenit-Bruchstück in einem Diabasgang bei Munkedam eingeschlossen; die Bruchstücke bestehen aus einem von der Gangmasse selbst durchaus verschiedenen Gestein mit vorwaltendem hell-fleischrothem blättrigem Feldspath und einzelnen dunkel-farbigten Körnern; eine Analyse der Diabasmasse steht auf Seite 1001 unter C. — III Syenit-Bruchstück im Melaphyrgang bei Barnekjern, am Fuß des Vettakollen; körniges Gefüge von vorwaltendem licht-fleischrothem Feldspath mit pistaziengrünen Flecken (Orthoklas und Epidot?); die Zusammensetzung der Gangmasse vgl. im Jahresber. f. 1854, S. 882 unter 3. — IV Feldspathporphyr von der Guldkrone bei Jarlsberg; in

(1) Das Christiania-Silurbecken, chemisch-geognostisch untersucht von Th. Kjerulf; Christiania 1855. — (2) Namentlich im Jahresber. f. 1854, 881. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1850, 767; f. 1851, 847.

Syenit; Feld-  
spathpor-  
phyr; Augit-  
gesteine.

der chocoladebraunen Grundmasse liegen große graue glänzende Feldspathkrystalle. — V Feldspathporphyr vom Hofe Stan am Fuße des Kolsaas; die Farbe der Feldspathkrystalle war durch eingetretene Zersetzung schmutzig und mit der der Grundmasse zusammenfließend geworden. — VI Augitgestein von Listuen in der Nähe von Bogstad-Vand. In vorwaltender dichter, blauer oder schwarzer augitischer Grundmasse liegen theils feine graulich-weiße Feldspathnadeln, theils Krystalle einer Augitart (anscheinend von Diallag), theils pistaziengrüne Flecken (vielleicht von Epidot). — VII Augitgestein von Haga, auf dem Wege nach dem Bärumer Eisenwerk; ein dunkelfarbiges Gestein wie VI, worin aber keine einzelnen Bestandtheile mehr zu unterscheiden sind. — VIII Angitischer Mandelstein von Holmestrand. Der hier vorkommende schöne Augitporphyr geht durch Umsetzung der vorhandenen Bestandtheile in eine Art Mandelstein über; die Augitkrystalle werden matt und von zeretztem Ansehen, kohlen. Kalk und Grünerde scheiden sich aus.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
$\alpha$	1,179	0,765	0,612	1,265	1,265	14,819	17,43	12,209
SiO <sub>2</sub> .	59,928	62,643	63,785	59,857	58,537	48,764	49,072	48,785
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	16,071	19,000	18,500	20,357	17,285	15,714	13,571	16,428
FeO .	8,761	3,471	2,814	5,143	8,614	16,585	17,678	13,885
CaO .	4,560	1,920	3,120	4,400	3,040	6,155	9,357	6,480
MgO .	2,076	0,606	0,286	1,141	1,815	4,177	5,446	5,324
KO .	2,818	5,192	3,744	3,283	3,243	2,399	1,003	0,463
NaO .	3,021	4,401	5,372	4,359	3,180	2,681	2,120	4,526
Glühverlust	0,672	1,001	0,900	0,913	3,428	0,970	0,750	—
CO <sub>2</sub> .	—	—	—	—	1,646	—	—	4,089
Summe	97,907	98,234	98,021	99,453	100,608	99,288	98,997	100,000

Auf 100 wasserfreie Substanz berechnet :

SiO <sub>2</sub> .	61,63	64,43	65,68	60,74	61,09	50,55	49,95	50,86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	16,53	19,54	19,05	20,66	18,09	16,28	13,81	17,16
FeO .	9,01	3,57	2,38	5,22	9,02	17,19	17,99	14,47
CaO .	4,69	1,97	3,21	4,47	3,18	6,38	9,53	6,75
MgO .	2,13	0,62	0,30	1,16	1,90	4,33	5,54	5,57
KO .	2,90	5,34	3,85	3,33	3,39	2,49	1,02	3,43
NaO .	3,11	4,53	5,53	4,42	3,33	2,78	2,16	4,71

Fraïdronit.

In seiner Beschreibung der metallführenden Lager der Lozère und der westlichen Cevennen giebt Lan (1) über das dort oft den Granit und die Schiefer durchsetzende

(1) Ann. min. [5] VI, 412.

eigenthümliche, als Fraidronit bezeichnete Gestein an, <sup>Fraidronit.</sup> das es am gewöhnlichsten aus einer dunkelgrünen feldspathigen Grundmasse und vielem bronzefarbigem Glimmer zu bestehen scheine, und das er für die gewöhnlichste Varietät die Zusammensetzung gefunden habe :

Feldspath u. Glimmer	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	FeO	HO	FeO, CO <sub>2</sub>	CaO, CO <sub>2</sub>
50,0	15,0	5,0	3,4	4,0	1,5	17,5	3,6.

Die durch eine Klammer verbundenen Bestandtheile seien zu einem chloritartigen Mineral vereinigt, das den Feldspath und den Glimmer in dem Fraidronit verkitte, in welchem dann noch Eisenspath und Kalkspath als unwesentliche Gemengtheile vorkommen.

Jenzsch (1) hat das bisher für Melaphyr gehaltene <sup>Melaphyr.</sup> Gestein vom Hockenberge bei Neurode in Schlesien mikroskopisch (an von Oschatz ausgeführten Schliften) und chemisch-analytisch untersucht. Das Gestein ist sehr hart und fest, von 2,768 bis 2,778 spec. Gew., dunkel-olivengrün bis ölbraun, und zeigt dem unbewaffneten Auge in seiner fast homogenen Grundmasse außer äußerst kleinen hellglänzenden Punkten zwar kleine aber sehr deutliche porphyrartige Chlorophäit-Parteien (der Chlorophäit war zuerst von G. Rose als solcher erkannt worden; früher waren die schwarzen Krystalle als Augit beschrieben worden). Die mikroskopische Untersuchung zeigte eine weiße und eine grünliche Substanz als Grundmasse; viele wasserhelle Krystalle, anscheinend glasigen Feldspath; feine durchsichtige Nadeln, wohl Apatit; Magnet Eisen; Chlorophäit. Die Analyse des Gesteins ergab :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	PO <sub>5</sub>	Glüh- verlust *)
56,52	13,53	12,56	5,81	2,79	8,59	8,71	0,70	0,81

\*) Wasser, Fluor, Chlor.

Als muthmaßliche Gemengtheile berechnet Jenzsch :

(1) Pogg. Ann. XCV, 418.

**Melaphyr.** 26,93 pC. Oligoklas und 25,05 Augit als Grundmasse, 38,73 glasigen Feldspath in Krystallen der Grundmasse porphyrtartig inne liegend, 5,69 Magneteisen, 1,84 Chlorophäit und 1,64 Apatit (Summe 99,88).

**Amygdalophyr.** Jenzsch (1) hat, als Nachtrag zu seinen früheren Mittheilungen (2) über den Amygdalophyr von Weissig in Sachsen, die Reihung der Mineralien in den Blasenräumen desselben vervollständigt angegeben. Bezüglich der für dieses Gestein als charakteristisch betrachteten Mineralien, des Chlorophänerits und des Weissigits, vgl. S. 947 und S. 957.

**Phonolith.** G. Rose (3) hat Untersuchungen über den verwitterten Phonolith von Kostenblatt in Böhmen veröffentlicht. Nach den schon früher bekannt gewordenen chemischen Untersuchungen Heffter's und Joy's ist, wie seiner Zeit (4) angegeben wurde, die Zusammensetzung des durch Säuren nicht zersetzbaren Theils der Grundmasse dieselbe, wie die der in dem Phonolith eingewachsenen Feldspathkrystalle. Fraglich bleibt aber, ob diese Uebereinstimmung auch bei allen anderen Phonolithen angenommen werden könne. Rose bemerkt, daß der neben dem zeolithartigen Bestandtheil in dem Phonolith enthaltene nicht zersetzbare Gemengtheil nur selten ein einfaches Mineral sein möge; bei längerem Liegen in Salzsäure verlieren die Phonolithstücke mit dem Zusammenhalt ihre Farbe, sie werden weiß und erdig, und zeigen nun in der weißen Masse eine große Menge von kleinen grünen Körnern oder grünen Prismen, vielleicht Augit. In dem verwitterten Phonolith von Kostenblatt sind diese grünen Körnchen nicht mehr wahrnehmbar.

(1) Jahrb. Miner. 1855, 798; Chem. Centr. 1856, 76. — (2) Jahresber. f. 1853, 897; f. 1854, 896. — (3) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. VI, 300; Jahrb. Miner. 1855, 598. — (4) Jahresber. f. 1853, 900.

S. Haughton (1) hat Untersuchungen über Serpentinporphyr mitgetheilt. Der Serpentinporphyr aus Cornwall besteht aus grünlichen Krystallen, die in eine röthliche Grundmasse eingebettet sind. Letztere war von mehreren Geologen als feldspathartig und die grünlichen Krystalle als Diallag betrachtet worden, welcher Ansicht Haughton widerspricht, sofern der porphyrartige Serpentin von Landewednack und Kynance Cove als nur aus Serpentin bestehend anzusehen sei. An dem letzteren Orte und bei Gue Grease ist der Serpentinporphyr von Granitgängen durchsetzt, und an den Berührungsflächen findet sich Saponit als das Einwirkungsproduct der genannten Felsarten bei hoher Temperatur, wobei der Serpentin die Magnesia, der Feldspath des Granits die Thonerde geliefert habe. Bezüglich der Zusammensetzung des Serpentin und des Saponits vgl. S. 955.

Serpentin-  
porphyr.

G. vom Rath (2) hat die chemische Untersuchung einiger Grünsteine aus Schlesien, nach ihm von G. Rose mitgetheilten Stücken, ausgeführt. Oestlich und südöstlich von Neurode zeigen sich, rings von geschichteten Gesteinen begrenzt, Gesteine aus der Familie des Gabbro's und Grünsteins, und zwar wird der nordwestliche Theil dieses Bezirks durch Hypersthenit, der mittlere durch eigentlichen Gabbro, der südliche durch Grünstein eingenommen; im Norden des eigentlichen Gabbro's zeigt sich auch eine durch Serpentin gebildete Gebirgskuppe.

Gabbro.  
Grünsteine.

Der Hypersthenit tritt sowohl grofs- als feinkörnig auf, und besteht aus bläulichem durchscheinendem Labrador (vgl. S. 944) und aus schwarzem bis grünlichem Hypersthen (vgl. S. 927) mit starkem Metallglanz. Eine feinkörnige Varietät dieses Hypersthenits (von 2,917 spec. Gew.) ergab :

(1) Phil. Mag. [4] X, 258; J. pr. Chem. LXVII, 388. — (2) Pogg. Ann. XCV, 538; J. pr. Chem. LXVI, 447.



Gabbro. Grünsteine.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	Glüh- verlust	Summe
	50,08	15,86	6,72	14,90	9,99	0,29	1,80	1,27	100,41

und vom Rath berechnet, daß sie aus 60 pC. Hypersthen und 40 Labrador bestehe.

Der Gabbro kommt weder so grofskörnig noch ganz so feinkörnig war, wie das vorige Gestein; er enthält bläulich-weißen, stark durchscheinenden Labrador (vgl. S. 944) und hellgrünen, in dünnen Blättchen durchsichtigen Diallag (vgl. S. 927).

Serpentin und Labrador treten zusammen im Neuroder Bezirke als ein, dort Forellenstein genanntes Gestein auf; der Labrador (vgl. S. 944) bildet die grobkörnige krystalinische Grundmasse, in welche zahlreiche Serpentin Körner, meistens von viereckigem Durchschnitt, eingesprengt sind. Der Forellenstein geht in ein scheinbar dichtes grünes Gestein über, welches wie reiner Serpentin aussieht, doch bei näherer Betrachtung noch geringe Mengen weißen Labradors und Diallagkrystalle erkennen läßt. Die Analyse eines solchen Serpentinesteins (spec. Gew. 2,912) ergab:

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	KO	NaO	Glüh- verlust	Summe
88,78	3,06	14,19	0,90	4,51	29,96	0,29	0,11	7,74	99,55.

Der Grünstein besteht aus Saussurit (vgl. S. 945) und Hornblende (Uralit; vgl. S. 930); er kommt vom grofskörnigen bis zum feinkörnigen, ja selbst dichten Gefüge vor. Zur Analyse des ganzen Gesteins wählte vom Rath eine charakteristische Varietät (von 3,055 spec. Gew.), welche in einem feinkörnigen Gemenge beider Bestandtheile porphyrtartig ausgeschiedene Saussurit-Krystalle von 1 bis 2 Linien Gröfse enthielt; er fand darin:

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	Glüh- verlust	Summe
49,73	13,07	15,35	10,24	6,77	0,55	3,23	0,82	99,76

wonach er für dieses Gestein ungefähr 56 pC. Hornblende auf 44 pC. Saussurit oder auch gleiche Gewichtstheile beider

Bestandtheile berechnet, je nachdem er die für den einen oder den andern der Bestandtheile dieses Gesteins durch die Analyse des für sich untersuchten Minerals gefundene Zusammensetzung als Ausgangspunkt der Berechnung nimmt.

Gabbro.  
Grünsteine.

Kjerulf (1) hat folgende Gesteine aus der Gegend von Christiania untersucht (vgl. S. 995) :

A Gabbroartiges Gestein vom Buhammer-Berg in Hadeland (in dem Gemenge sind Augit oder Hornblende und Diallag zu erkennen, selten schwarzer Glimmer). — B Dichter bläulich-schwarzer Aphanit von einem nur einige Zoll breiten Band in der Nähe eines mächtigen Diabasganges von Knivskjærodden. — C Dichter, grau und grün gesprenkelter Diabas, von einem in Schiefer aufsetzenden Gange bei Munkedam. — D Feinkörniger Diabas von einem in Schiefer aufsetzenden Gange bei Snuserud oberhalb des Gansta-Hospitals.

	A	B	C	D
$\alpha$ . . .	85,86	6,989	6,989	2,745
SiO <sub>2</sub> . . . .	47,928	47,218	48,857	54,856
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	8,942	18,285	16,000	16,888
FeO . . . . .	15,904	15,621	13,950	10,598
CaO . . . . .	11,820	7,785	5,920	5,494
MgO . . . . .	11,199	4,443	8,712	2,825
KO . . . . .	0,849	1,894	1,119	2,000
NaO . . . . .	1,049	1,038	3,869	5,896
Glühverlust . . . .	1,390	5,899	3,891	3,009
CO <sub>2</sub> . . . . .	—	8,072	—	—
Summe . . . .	98,581	100,250	97,818	100,96

Auf 100 wasserfreie Substanz berechnet :

SiO <sub>2</sub> . . . . .	49,81	51,72	52,29	55,91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	9,21	14,55	17,18	16,74
FeO . . . . .	16,37	17,11	14,98	10,79
CaO . . . . .	11,65	8,53	6,84	5,61
MgO . . . . .	11,50	4,87	8,97	2,89
KO . . . . .	0,88	2,08	1,20	2,04
NaO . . . . .	1,08	1,14	4,14	6,02

Abich (2) beschrieb ein schwefelreiches Tuffgestein in der Thalebene von Dyadin, dem Quellengebiet des

Schwefel-  
reiches Tuff-  
gestein.

(1) In der S. 995 angef. Schrift. — (2) Petersb. Acad. Bull. XIV, 142.

Schwefel-  
reiches Tuff-  
gestein.

Muradtschai (des östlichsten Zuflusses des Euphrats). Es entspringen hier heisse Quellen (von 50 bis 53°), welche unter dem Einflusse starker Kohlensäureentwicklung stehen und welchen eine geringe Menge Schwefelwasserstoff beigemischt ist; aus zahlreichen Vertiefungen und Spalten des aus porösen kalkigen Tuffen gebildeten Bodens tritt das Gemenge einer grösstentheils Kohlensäure und Stickstoff enthaltenden Luft hervor, die sich im Zustande einer bedeutenden Spannung befindet und nur sehr wenig Schwefelwasserstoff enthält. Wo man in der Nähe solcher Spaltungen und Oeffnungen in den lockeren Tuffboden eindringt und tiefere Gesteinsschichten blofs legt, findet man dieselben erfüllt mit fein eingesprengtem Schwefel, welcher dem weissen, hier grösstentheils aus amorphem oder feinkörnigem Gyps bestehenden Gestein eine leichte gelbliche Färbung ertheilt. In zwei Handstücken dieses schwefelreichen Tuffgesteins betrug der Gehalt an freiem Schwefel ungefähr 18 pC.

Vulkanische  
Asche.

E. Schweizer (1) untersuchte die von Zollinger gesammelte vulkanische Asche, welche am 25. November 1843 bei einer Eruption des Guntur auf Java ausgeworfen worden war. Unter dem Mikroskop unterscheidet man in ihr schwarze undurchsichtige Körner ohne bestimmte Gestalt (Augit, Magneteisen), durchsichtige farblose Splitter und Krystallfragmente (Feldspath, nach Schweizer's Ansicht Labrador), durchscheinende gelbe und rothgelbe Körner (Olivin, Augit). Durch Säuren wird die Asche stark, doch nur theilweise, angegriffen. Die Analyse ergab :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
51,64	21,89	10,79	9,84	3,32	2,92	0,55	0,60	101,05

Kochendes Wasser entzieht der Asche eine kleine (0,29 pC. betragende) Menge, enthaltend Schwefelsäure, Chlor, Kalk und Magnesia.

(1) J. pr. Chem. LXV, 194. Vgl. die abweichende Analyse von P. F. Maier im Jahresber. f. 1858, 905.

Abich (1) theilt in einer Abhandlung über die in der neuesten Zeit beobachteten Erdbeben im nördlichen Persien und Caucasion und damit zusammenhängende Erscheinungen auch folgende Analysen von durch ihn gesammelten Gasen mit, die in jenen Gegenden der Erde entströmen: Des Gases von zwei verschiedenen Orten (I und II) der Halbinsel von Apcheron, durch C. Schmidt; brennbarer Gase von den Halbinseln von Kertsch und von Taman, durch Bunsen, und zwar vom Erdöl-Berg südlich von Titarofka (III), von den Gasquellen nordöstlich von Jenikale (IV), von dem Schlammvulkan von Boulganak (V), von dem Centralkrater der Selonnaia-Gora (VI) und von den Gasquellen von Jenikale (VII). Die Zusammensetzung dieser Gase, nach Volumprocenten der Bestandtheile, wurde gefunden:

Gasemana-  
tionen.

	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	H	N
I)	0,98	4,11	92,49	0,84	2,18
II)	2,18	3,26	93,09	0,98	0,49
III)	3,50	4,26	92,24	—	—
IV)	4,61	—	95,39	—	—
V)	2,49	—	97,51	—	—
VI)	4,44	—	95,56	—	—
VII)	2,11	—	97,09	—	—

Frezin (2) beschrieb die Ausströmungen von brennbarem Gas bei Châtillon im Arvethal in Savoyen.

Kjerulf (3) zerlegte: I blaulichen Thonschiefer vom Hardangerfjeld, II Thonschiefer unter Haarteigen auf Hardangerwiden, III glänzenden harten Thonschiefer von Haarsjö bei Røraas, IV schmutziggrünen glänzenden Thonschiefer unter Haarteigen auf Hardangerwiden (Phyllade):

Geschichtete  
Gesteine.  
Thonschiefer.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	KO	NaO	Glühverlust	C	Summe
I)	65,887	18,608	1,368	—	1,619	3,546	1,587	3,778	8,217	99,605
II)	74,133	11,199	3,555	Spur	0,918	2,681	2,252	1,866	4,332	100,931
III)	72,909	14,491	3,242	Spur	0,720	1,454	2,122	0,742	2,725	98,405
IV)	53,500	19,559	18,096	—	3,710	2,655	2,888	4,091	—	99,499.

(1) Petersb. Acad. Bull. XIV, 49. — (2) Compt. rend. XLI, 410; Instit. 1855, 816; J. pr. Chem. LXVI, 470. — (3) Aus Nyt Magaz. för Naturvidensk. VIII, 2, 178 in J. pr. Chem. LXV, 192.

Thonschiefer.

Kjerulf (1) untersuchte ferner I gewöhnlichen schwarzen und weichen Thonschiefer von Huk auf der Lade- gaards-Insel in der Gegend von Christiania, II einen sehr weichen glänzenden Thonschiefer, den alten versteinungs- losen Schiefen zugehörig, vom Hochgebirge gegen den Hardangerfjord weit im Westen von Christiania :

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	Glüh- verlust	Kohle	Summe
I)	56,51	22,07	8,10	0,02	0,25	3,47	0,53	5,62	?	96,57
II)	56,05	20,53	13,72	—	3,89	2,78	3,03	—	—	100,00.

Ueber den Thonschiefer von Eichgrün in Sachsen im unveränderten und metamorphischen Zustande vergl. S. 988 ff.

Alaun-  
schiefer.

Ueber die Zusammensetzung des Alaunschiefers von Hurlet in Schottland vergl. S. 857.

Glimmer-  
schiefer.

Kjerulf (2) fand in Glimmerschiefer mit meist silber- weißem, etwas schwarzem Glimmer und viel Quarz (s. g. Urglimmerschiefer) von Näsodden bei Christiania :

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	KO	NaO	Glühverlust	Summe
	76,186	9,774	4,286	1,332	3,820	1,390	1,446	98,234.

Schalsteine.

A. Dollfus und C. Neubauer (3) untersuchten einige Schalsteine aus Nassau. Es wurde bestimmt und untersucht : *A* das durch kochende Essigsäure Zersetzbare und darin sich Lösende, *B* das alsdann durch heisse Salz- säure (von 1,12 spec. Gew.) zersetzt und gelöst werdende (diesem ist zugerechnet die nach der Behandlung mit Salz- säure durch Auskochen des Rückstandes mit concentrirtem kohlen. Natron ausziehbare Kieselsäure), *C* das durch Salz- säure nicht Zersetzbare. *A* war Kalkspath mit geringen Mengen von Eisenoxydul, Manganoxydul und Magnesia; *B* ein chloritartiges Silicat; *C* eine albit- oder oligoklasartige Masse. — Die von F. Sandberger mitgetheilten Gestein- proben wurden für die Analysen fein gepulvert und bei 100° getrocknet angewendet. Es wurden untersucht :

(1) In der S. 995 angef. Schrift. — (2) Aus *Nyt Magas. för Natur- vidensk.* VIII, 2, 173 in *J. pr. Chem.* LXV, 192. — (3) *J. pr. Chem.* LXV, 199; *Pharm. Centr.* 1855, 550.

I Grüner Schalstein mit eingesprengten Krystallen von Oligoklas, <sup>Schalsteine.</sup> von Baldunstein, Amt Diez (von Neubauer); spec. Gew. 2,800. — II Schalstein von Fleisbach, Amt Herborn (von Neubauer); spec. Gew. 2,726. Die Zersetzung ist hier weiter vorgeschritten wie bei I; neben dem Netz von Kalkspathadern läßt sich die in Zersetzung begriffene chloritartige Masse und der Uebergang des Eisens in Rotheisenstein deutlich erkennen. — III Kalkschalstein von Limburg (von Dollfus); spec. Gew. 2,748; dem vorigen ähnlich. — IV Schalstein aus der Grube Mollenborn bei Ranzenbach, Amt Dillenburg (von Dollfus); spec. Gew. 2,764; er ist von röthlich-violetter Farbe und enthält Kalkspath aderig und drusig eingesprengt. — V Schalstein von Bergerbrücke bei Oberbrechen, Amt Limburg (von Dollfus); spec. Gew. 2,687; gelb; enthält ziemlich deutlich erkennbaren Kalkspath; ist von allen untersuchten Schalsteinen am wenigsten zersetzt. — VI Hellgrünes Schalsteinconglomerat von Niedershausen bei Weilburg (von Neubauer); spec. Gew. 2,852; der Kalkspath war mit der Grundmasse so verschmolzen, daß eine Trennung durch Essigsäure nicht gelang.

Die analytischen Resultate waren :

	I	II	III	IV	V	VI	
A	CaO, CO <sub>2</sub>	16,082	62,955	43,691	42,387	16,230	
	MgO, CO <sub>2</sub>	0,632	1,075	1,414	0,603	0,152	
	FeO, CO <sub>2</sub>	1,043	0,140	0,874	0,344	0,876	
	MnO, CO <sub>2</sub>	0,824	0,832	0,144	—	—	
		18,531	64,502	46,123	43,334	16,758	
B	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,946	2,287	0,671	2,144	0,947	5,899
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,347	1,044	11,021	5,128	1,078	6,800
	FeO	7,679	0,558	1,864	—	—	5,612
	MgO	5,490	1,170	2,460	0,646	0,149	7,241
	CaO	—	—	0,663	—	0,632	8,575
	SiO <sub>2</sub>	14,927	3,105	6,146	3,828	2,020	6,898
	HO	4,650	1,290	1,590	0,574	0,463	8,004
	MnO	Spur	—	Spur	—	0,202 *)	0,635 **)
	PO <sub>5</sub>	Spur	0,830	1,670	0,346	0,362	0,716
	KO, NaO	—	—	—	—	0,215	0,547
	CO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	14,880
	45,039	9,779	26,065	12,666	6,068	59,908	
C	KO	0,548	0,797	0,765	2,585	3,934	0,982
	NaO	4,404	1,258	2,219	1,158	4,164	8,566
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,299	8,257	4,766	8,864	14,403	9,392
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	0,943	1,543	1,587	—
	HO	0,492	0,917	0,555	1,501	2,268	0,807
	SiO <sub>2</sub>	23,589	14,471	18,018	26,996	50,448	25,188
	MgO	Spur	—	—	—	—	—
	36,332	25,700	27,266	42,597	76,804	39,885	
Summe	99,902	99,981	99,474	98,686	99,630	99,693	

\*) Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — \*\*) Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Sandstein.

C. v. Hauer (1) hat das Bindemittel der Sandsteine von 22 verschiedenen Localitäten der Umgegend Wiens untersucht. Von diesen Sandsteinen lösten sich bei 8 tägiger Einwirkung verdünnter Salzsäure 2 bis 84 pC. auf; das Bindemittel bestand aus  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{MgO}$ ,  $\text{CO}_2$ , unter welchen bald das erstere, bald das zweite Carbonat vorwaltend war.

Kjerulf (2) analysirte I rothen kalkhaltigen und thonigen Tuff-Sandstein vom Fusse des Kolsaas beim Hofe Sten, in der Gegend von Christiania; II chocoladebraunen kalkhaltigen Tuffsandstein mit silberglänzenden Glimmerblättchen, von den Pflastersteinbrüchen am Holsfjord in derselben Gegend. Kjerulf betrachtet diese Sandsteine als die Zerstörungsproducte ähnlicher Porphyre, wie die sind, von denen sie jetzt oben am Abhang bedeckt sind und mit welchen sie in der Zusammensetzung nahe übereinstimmen. Erst hoch oben auf diesem Abhang erscheint echter Sandstein mit deutlichen Quarzkörnern; für solchen Sandstein theilt Kjerulf die Zusammensetzung des von Krogklevan (III, nach Saxild's Analyse) und des von Drammen (IV, nach Meidel's Analyse) mit :

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{KO}$	$\text{NaO}$	Glüh- verlust	$\text{CO}_2$	Summe
I)	56,48	12,29	—	7,39	6,68	4,82	0,12	—	8,28	5,56	101,02
II)	67,79	9,46	—	4,50	5,72	2,02	1,89	1,27	5,90	4,47	102,52
III)	78,17	12,90	4,85		1,01						
IV)	78,85	9,75	5,47		8,62						

Von der Marck (3) untersuchte Gesteine der oberen westphälischen Kreidebildungen (alle Analysen beziehen sich auf bei 100° getrocknete Substanz; *A* bedeutet in Salzsäure lösliche, *B* darin unlösliche Bestandtheile).

(1) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, VI. Jahrg., 1. Heft, 42. —

(2) In der S. 995 angef. Schrift. — (3) Verhandl. d. naturhist. Vereins d. Rheinlande, 12. Jahrg., 268.

*Gesteine der Turon-Gruppe.* — Grünsandstein aus der Nähe des Bahnhofs Buke an der westphälischen Staatsbahn; ein thonig-kieseliges Gemenge mit einzelnen Glaukonitkörnern, durch Eisen- und Manganoxyde bunt gefärbt :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	KO	HO	Summe
81,23	10,07	4,99	Spur	0,55	0,54	0,04	8,29	100,71.

Der Grünsand von Essen besteht oft fast ganz aus linsenförmigen Bohnerzen, die durch ein spärliches glaukonitisches Bindemittel zusammengehalten werden (a giebt die Zusammensetzung des Bohnerzes des untersten Grünsands von der Zeche Friedrich Wilhelm bei Hörde). Sonst enthält er außer den Bohnerzen Glaukonit in Körnern, Quarzkörner, Thon und Glimmer, verbunden durch ein kalkiges Bindemittel; häufig führt er phosphorsäurereiche Concretionen (b derartige Concretion aus dem untersten Grünsand der Zeche Friedrich Wilhelm bei Hörde; bräunlich-grüne unregelmäßige Massen).

A			B			HO	Summe
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Thon, Glimmer, Glaukonit				
35,92	2,48	0,62	54,02			7,45	100,49

a	8CaO,PO <sub>3</sub>	8MgO,PO <sub>3</sub>	CaO,CO <sub>2</sub>	MgO,CO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,FeO	SiO <sub>2</sub>	HO*	Summe
b	39,23	1,87	27,86	0,68	2,65	10,35	11,92	3,90	98,46

\* u. organ. Substanz.

Grünsandstein zwischen Dortmund und Witten; grünlicher, wenig fester Sandstein mit kalkigem Bindemittel :

A				B	
CaO,CO <sub>2</sub>	MgO,CO <sub>2</sub>	3CaO,FO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Thon, Quarzsand, Glaukonit, Glimmer?	
40,15	1,70	0,44	1,98	55,73	

Glaukonit aus diesem Grünsandstein, durch Wegnahme des kohlens. Kalks, Abschlämmen des Thons und Absieben und Auslesen der kleineren Quarzkörner isolirt; kleine unregelmäßige, traubig zusammengeballte, dunkelgrüne, durchscheinende Körner :

SiO <sub>2</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	KO	HO
53,46	21,78	5,00	6,21	8,79	4,76

Grünsandstein von Buderich bei Werl — ein hellgrüner Sandstein, der ungefähr zu gleichen Theilen aus Quarz- und Glaukonit-Körnern besteht, die durch ein kalkiges Cement verbunden sind — ergab 25,2 pC. in Salzsäure Lösliches (19,7 CaO, CO<sub>2</sub>, 0,4 MgO, CO<sub>2</sub>, 2,6 3 CaO, PO<sub>3</sub>, 0,9 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 1,6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 33,1 durch Schwefelsäure zerlegbares Silicat (19,3 SiO<sub>2</sub>, 6,2 FeO, 3,3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,1 MgO, 1,1 KO und 2,1 HO) und 41,0 Quarz (Summe 99,3). Grünsandstein von Lohne bei Soest — eine dichte harte Varietät von blaugrüner Farbe mit vielen weißen Punkten von Carbonaten — ergab 61,11 pC. in Salzsäure Lösliches (39,50 CaO, CO<sub>2</sub>,



7,28 MgO, CO<sub>2</sub>, 7,54 FeO, CO<sub>2</sub>, 3,90 3 CaO, PO<sub>3</sub>, 0,82 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 2,12 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 37,56 in Salzsäure Unlösliches (36,65 SiO<sub>2</sub> und 0,91 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), außerdem 0,03 KO und 0,62 HO (Summe 99,32).

Kalksteine  
und  
Dolomite.

Pläner der Umgegend von Dortmund : I von der Zeche Freier Vogel bei Hörde (fester graugelblicher Kalkstein); II von der Buschmühle bei Brüninghausen (ziemlich harter grauweißer Kalkstein); III von Hörde (weicher grünlichgrauer, an der Luft zerfallender Mergel); IV von Barop (graulicher weicher an der Luft zerfallender Mergel). V Pläner von Altenbecken. VI Pläner von Tecklenburg (harter graulich-weißer Kalkstein).

	I	II	III	IV	V	VI	
A {	CaO, CO <sub>2</sub>	61,55	67,64	64,77	44,47	66,19	92,11
	MgO, CO <sub>2</sub>	0,51	0,42	0,86	0,18	0,66	0,60
	FeO, CO <sub>2</sub>	1,17	1,42	1,55	—	—	—
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	0,47	1,45	—	—
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	0,87	0,87
	3CaO, PO <sub>3</sub>	—	—	Spur	Spur	—	—
	SiO <sub>2</sub>	0,23	0,11	0,23	0,18	—	—
	63,46	69,59	67,88	46,23	67,72	93,58	
B {	SiO <sub>2</sub>	30,65	26,23	23,39	42,87	28,86	4,18
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,89	1,62	3,98	3,02	1,99	1,85
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—
	FeO	1,29	1,05	3,19	5,12	—	—
	CaO	0,15	1,16	0,50	0,55	0,30	—
	MgO	0,49	0,09	0,18	0,51	—	0,23
	HO	0,52	0,73	1,18	1,55	1,13	—
	Alkali	Spur	Spur	Spur	Spur	—	0,16
	35,99	30,88	32,42	53,62	32,28	6,42	
Summe	99,45	100,47	100,30	99,85	100,00	100,00	

*Gesteine der Senon-Gruppe.* — Thonig-kalkige Gesteine (eigentliche Kreidemergel) : I Grauer, wenig fester Kreidemergel vom Herrensteinberg bei Hamm; II Kreidemergel von Drensteinfurth (dunkler und gleichförmiger als der vorige); III plattenförmiger Kreidekalkstein von Ennigerloh bei Beckum (fester, grauweißer Kalkstein mit splitterigem Bruche). Harte weiße Kreide IV aus der Umgegend von Ahaus (von der Windmühle bei Wüllen), V von Graes bei Ahaus. Sandig-kalkige und sandig-mergelige Gesteine : VI Kalkiger Sandstein von Dülmen (blaugrau, ziemlich fest, hinterläßt in Salzsäure gelöst Quarz, Thon und wenige Glaukonitkörner), VII desgleichen von Coesfeld (gelblichweiß, nicht sehr hart, feinkörnig); VIII kalkig-sandiges Gestein von Cappenberg (grünlich-bläulichgrau, nicht sehr fest, reich an Petrefacten; das in Salzsäure Unlösliche ist Quarz, Glaukonit und Thon).

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
$\text{CaO, CO}_2$ .	81,90	53,64	92,40	96,77	94,81	56,82	71,14	52,82
$\text{MgO, CO}_2$ .	0,20	2,00	0,72	0,62	0,30	0,38	0,54	0,40
$\text{FeO, CO}_2$ .	1,60	1,12	1,73	—	—	—	—	—
$\text{Al}_2\text{O}_3$ .	0,60	—	0,36	—	0,49	—	—	—
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ .	—	—	—	Spur	Spur	2,19	1,59	2,88
$3 \text{CaO, PO}_4$ .	—	—	—	Spur	Spur	—	—	Spur
$\text{SiO}_2$ .	—	—	0,18	—	—	—	—	—
	84,30	56,76	95,39	97,86	95,60	59,39	73,27	55,60
$\text{SiO}_2$ .	10,80	37,97	3,94	1,45	3,09	88,28	23,59	88,96
$\text{Al}_2\text{O}_3$ .	2,50	4,68	0,23	—	—	1,28	2,31	—
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ .	0,90	Spur	—	0,59	1,12	Spur	Spur	3,77
$\text{FeO}$ .	—	—	0,20	—	—	Spur	Spur	—
$\text{MgO}$ .	—	0,35	0,11	0,03	0,03	0,31	0,42	0,41
$\text{CaO}$ .	0,30	0,29	—	—	—	—	—	—
Alkali .	0,40	Spur	—	0,07	0,16	0,32	0,19	0,62
$\text{HO}$ .	—	—	0,42 *)	—	—	0,42 *)	0,22 *)	0,64 *)
	14,90	43,77	4,90	2,14	4,40	40,61	26,73	44,40
Summe	99,20	100,53	100,29	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

\*) u. organ. Substanz.

Noch analysirte von der Marck : I gelbliche sandig-mergelige Schichten bei Cappenberg in der Richtung nach Lünen; II Mergel-Sandstein von Sülsum, südlich von Olfen; III Mergelsandstein vom Netthöfeler Berge bei Datteln; IV weiches dunkelblaugraues Gestein aus den Mergelgruben der Loosheide bei Datteln. B ist hier stets Quarz mit Thon und wenig Glaukonit.

	A			B	HO
	$\text{CaO, CO}_2$	$\text{MgO, CO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$		
I)	80,94	1,28	1,98	15,20	0,60
II)	33,67	0,17	1,28	64,24	0,64 *)
III)	23,37	0,54	1,68	73,86	0,65
IV)	18,40	0,40	2,82	77,09	1,29 *)

\*) incl. Kohlenstoff.

Th. Liebe (1) machte Mittheilungen über die Beimengungen der Zechsteinkalke und ihre Beziehungen zur Färbung derselben. Die Farbe der dolomitischen Kalke des Elsterthals schwankt zwischen grauschwarz, graulichblau, graulichweiss und röthlich-braungelb. Als Beimengungen

(1) Aus d. Wetterauer Jahresber. 1855, 127 in Zeitschr. f. d. Ges. Naturwissensch. VI, 227.

Kalksteine  
und  
Dolomite.

führen sie Glimmer (zumal die dunkleren), ferner kleine Quarzkörner; doch haben diese beiden Beimengungen keinen Einfluss auf die Färbung. Die durch kalte verdünnte Salzsäure von der äußersten oxydirten Lage befreiten Dolomitrhomboëder erscheinen als weißes, nur wenig gelbliches Pulver; eine gelbe Färbung scheint durch die erste beginnende Sauerstoffaufnahme von Seiten des kohlen. Eisenoxyduls bewirkt zu werden, und diese Färbung verschieden zu sein von der bei der eigentlichen Umwandlung in Eisenoxydhydrat eintretenden, die namentlich von den Kluft- und Spaltungsflächen aus bemerkbar ist (sehr dunkle Kalke zeigen, wahrscheinlich wegen der reducirend wirkenden organischen Substanzen, die letztere Umwandlung nicht). Die intensiv bräunlichgelbe Farbe gewisser Kalke vorzüglich des Kalkzechsteingebietes schreibt indessen Liebe nicht dem Eisenoxydhydrat, sondern beigemengten röthlich-gelben bis röthlich-gelbbraunen eisenoxydhaltigen Silicaten zu, die in verdünnter Salzsäure unlöslich, in kochender Salpetersäure löslich seien und, da solche Kalke in der Nähe der Grauwacke liegen, vielleicht aus der Zersetzung der letzteren hervorgegangen seien; ähnliche braunrothe eisenoxydreichere Silicate finden sich nur im obersten Formationsgliede, im rothen Zechsteinmergel, und scheinen auf zerstörte Massen des Rothliegenden und der rothen Porphyre zurückzuführen zu sein. — Die blaue Färbung läßt sich nicht allgemein aus phosphors. Eisenverbindungen erklären; in den meisten Dolomiten sind nur Spuren von Phosphorsäure nachzuweisen. Nur in drei sehr versteinungsreichen Kalcken von Röbsen und aus dem Bramenthale bei Gera des dunklen Kalkzechsteines war die Phosphorsäure bestimmbar; die Proben dieser schwärzlichen bis bräunlich-grauen, unzählige Reste von *Productus horridus*, *Terebratula Schlotheimi*, *Spirifer undulatus* u. a. enthaltenden Mergel ergaben:

Ver- brennl.	Unlös.	CaO, CO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	SiO <sub>2</sub>	PO <sub>2</sub>	Cu, Mn	Verlust. HO, CO <sub>2</sub>
2,67	30,32	48,01	1,62	9,22	0,71	3,27	0,34	0,09	Spur	8,75
	28,06	54,15	2,11	7,83	1,45	2,36	0,23	0,21	Spur	8,65
	41,88	40,82	5,14	2,66	1,97	8,56	0,17	1,88	Spur	2,97

Kalksteine  
und Dolomite.

Kohlens. Manganoxydul kommt nur selten und in sehr geringer Menge vor. — Als Färbungsmittel spielen organische Stoffe eine bedeutende Rolle. Liebe unterschied dunkelbraune, anscheinend harzartige, nicht in Alkohol, etwas in Aether lösliche Plättchen; eine flockig-körnige Masse, anscheinend ein sehr kohlereiches Zersetzungsproduct; und in Alkohol unlösliche, in Aether unvollständig lösliche, in Terpentinöl und Steinöl leichtlösliche Oele.

Weitere Untersuchungen Liebe's (1) betreffen die Zusammensetzung des Zechsteins des Fürstenthums Reufs-Gera. Bei den folgenden Analysen wurde das bei 100° getrocknete Gestein in stark verdünnter heißer Salzsäure gelöst; das hierbei Unlösliche bestand aus Silicaten, kohligem und bituminösen Substanzen, wozu seltener zufällige Beimengungen (Schwerspath, Bleiglanz u. a.) kamen; dem Unlöslichen ist die in salzs. Lösung übergegangene Thonerde und Kieselsäure zugerechnet. Das Eisen tritt in den Gesteinen verschiedenartig auf, in den bituminösen Kalken und Mergeln, namentlich den zäheren bläulichen, meist als kohlens. Oxydul, während die grauen Kalke ihren Stich ins Gelbe einer Beimengung von Eisenoxhydroxyd (Liebe nimmt für dieses  $2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{HO}$  an) verdanken; das Verhältniß beider Beimengungen hat Liebe nur in einigen Fällen genauer bestimmt, sonst aber sich mit einer Abschätzung begnügt und, unter Beifügung eines Sternchens in den Tabellen, geringe Quantitäten der einen von beiden zur anderen hinzu geschlagen oder bei ungefähr gleichen Gewichtsmengen die Procentzahl in die Mitte gesetzt. Die

(1) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. VII, 406; Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. VI, 495.

Kalksteine  
und Dolomite.

kohlens. Magnesia ist doppelt angeführt, einmal in Gesamtprocenten und einmal in dolomitischen Procenten (Dol. pC.), d. h. die Summe der Mengen von kohlens. Kalk und kohlens. Magnesia = 100 gesetzt. Die Resultate seiner Untersuchungen sind folgende :

Im Elsterthale bei Gera lagert sich das Weißliegende dem Rothliegenden sehr regelmässig auf, ohne indeß seine Ränder zu überdecken; es wird selbst vom Zechstein concordant überlagert. — 1) *Conglomeratischer Zechstein*, aufgeschlossen von Rössen bis Tinz und an der Schiefergasse; Conglomerat mit dolomitischem Bindemittel; die oberen festeren Parthieen (A) sind graulich und blaulich, die unteren (B) gelblich gefärbt.

	Unlös.	2 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3 HO	FeO, CO <sub>2</sub>	CaO, CO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	Verlust	Dol. pC.
A	59,09	1,03	6,53	24,32	6,82	2,21	21,9
B	68,81	9,01*	—	19,48	6,68	1,02	25,4

2) *Schwarzer Zechstein*. Auf das Conglomerat folgen Mergellagen wechselnd mit Kalk- und Dolomitbändern. Der schwarze Zechstein lagert stets über dem conglomeratischen und zwar ein wenig übergreifend; ausgezeichnet durch einen Gehalt an Bitumen und kohligten Stoffen besteht er aus meist dünnen Schichten eines festen grauschwarzen Kalkes (A von Tinz, B von der Schiefergasse) und eines weicheeren ebenschieferigen bräunlich-schwarzgrauen Mergels (C von der Schiefergasse) :

	Unlös.	2 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3 HO	FeO, CO <sub>2</sub>	CaO, CO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	Verlust	Dol. pC.
A	10,12	—	0,90	80,89	5,88	2,21	6,8
B	11,87	—	11,38*	58,07	17,67	1,01	23,5
C	41,64	1,81	2,40	45,14	6,85	2,16	13,2

3) *Kalkzechstein*, dessen Schichten weit über die vorigen hinausgreifen. Vom dunklen Kalkzechstein an der Schiefergasse und östlich davon wurden untersucht A unterster fester dunkelgrauer Kalk, B darüber liegender weicher dunkelgelbgrauer Kalk, C oberster dunkelgrauer Kalk (diese von der Schiefergasse) und D sehr mergeliger schwarzgrauer Kalk von Rössen :

	Unlös.	2 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3 HO	FeO, CO <sub>2</sub>	CaO, CO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	Verlust	Dol. pC.
A	20,44	1,04	1,51	67,01	7,29	2,71	9,8
B	41,08	5,99*	—	37,40	13,15	2,88	26,0
C	15,40	—	0,97*	79,47	2,54	1,52	3,2
D	21,72	—	2,36*	69,78	5,79	0,85	7,7

Dolomitischer Kalkzechstein zieht sich vom Lasur an über Pfordten, Collis und Zschippeln, ist in Folge des Mangels an Kohle und dunkelem Bitumen durchgängig hell, graulich oder gelblich gefärbt. Untersucht wurden aus dem Zaufensgraben drei unterscheidbare Schichten :  $\alpha$  1; Fuß graulichgelb, rein dolomitisch aussehend;  $\beta$  4 Fuß unten, bröcklich griesig, oben fester;  $\gamma$  2 bis 3 Fuß, hellgrau, rein dolomitisch aus-

sehend, ziemlich fest. Schon bei Pfordten und am Lasur sind die Schichten andere, doch auch dreifache, mit  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  von unten nach oben bezeichnet. Bei Collis und in der Nähe von Zschippert ist der dolomitische Kalkzeststein nicht wie sonst auf dem Weißliegenden allein abgelagert, sondern auch noch unmittelbar auf dem Rothliegenden und bildet hellbraungraue mächtige Dolomitbänke ( $A$  von Zschippert,  $B$  von Collis).

Kalksteine  
und Dolomite.

	Unlös.	2Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3HO	FeO, CO <sub>2</sub>	CaO, CO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	Verlust	Dol. pC.
$\alpha$	2,96	1,42 *	—	61,35	31,20	3,07	33,7
$\beta$	1,42	1,25 *	—	62,40	31,92	3,01	33,8
$\gamma$	7,87		2,78 *	63,05	24,12	2,23	27,7
$a$	2,75		2,22 *	62,22	30,82	1,99	33,1
$b$	6,59		1,92 *	66,38	22,94	2,17	25,7
$c$	11,40	—	2,52 *	64,25	20,09	1,74	23,8
$A$	1,43	2,49 *	—	76,33	17,42	2,33	18,6
$B$	2,32	—	1,33 *	81,03	14,45	0,87	15,1

Weißer und blauer Kalkzeststein zwischen Schwarza und Trebnitz, ohne dolomitische Structur aber mit Mergelzwischenlagen, graulichweiß ( $A$  von Schwarza) bis hellgrau ( $B$  von Köstritz) gefärbt :

	Unlös.	2Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3HO	FeO, CO <sub>2</sub>	CaO, CO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	Verlust	Dol. pC.
$A$	2,24		0,55 *	93,21	2,09	1,91	2,2
$B$	3,32	0,75 *	—	88,40	5,44	2,09	5,8

4) *Grauer Mergelzeststein*, mit voriger Abtheilung den eigentlichen Zeststein constituirend. Er besteht aus Mergelbänken mit Kalksteinschichten und überlagert den Kalkzeststein. Analysen wurden ausgeführt von der untersten ( $A$ ) und zweiten ( $B$ ) Schicht und dem blauen Kalk ( $C$ ) am Zaunsgraben, vom blauen Kalk ( $D$ ) bei Zschippert, von der unteren Kalkbank ( $E$ ) und dem dunklen Mergel ( $F$ ) bei Schwarza, von der unteren Kalkbank ( $G$ ), der zweiten gelblichen Bank ( $H$ ), dem grauen Kalk ( $I$ ), dem Mergel ( $K$ ), den Kalkknollen ( $L$ ) und der oberen Kalklage ( $M$ ) an der Schiefergasse und von dem oberen Kalk ( $N$ ) des Lasener Hanges :

	Unlös.	2Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3HO	FeO, CO <sub>2</sub>	CaO, CO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	Verlust	Dol. pC.
$A$	12,02	3,22 *	—	58,73	23,59	2,44	28,7
$B$	14,62		2,91 *	58,12	26,68	2,67	33,5
$C$	5,32	—	0,69 *	84,57	7,66	1,76	8,3
$D$	12,18	—	1,19 *	81,40	3,40	1,83	4,0
$E$	6,31	—	0,54 *	89,09	2,16	1,90	2,4
$F$	30,41	1,11	2,41	63,18	0,51	2,38	0,8
$G$	15,40	—	0,97 *	79,47	2,64	1,52	3,2
$H$	31,80		3,91 *	58,20	3,17	2,92	5,2
$I$	8,10	—	1,08	87,63	2,21	0,98	2,5
$K$	33,11		4,24 *	56,73	2,91	3,01	4,9
$L$	3,21	—	1,07 *	98,45	0,69	1,58	0,7
$M$	4,18		4,01 *	77,95	11,71	2,15	13,1
$N$	15,43		5,59	53,28	23,15	2,55	30,3

Kalksteine  
und Dolomite.

Die dolomitischen Procente nehmen hiernach bis ungefähr zur Mitte der Abtheilung ab, dann wieder zu. Die oberen z. Th. schieferigen Schichten enthalten das Eisen als kohlen. Oxydul und werden durch Verwitterung gelb.

5) *Rauchwacke*, vöriker Abtheilung aufliegend und durch Uebergänge damit verbunden. Zu unterst liegen noch Mergel zwischen den Dolomitschichten und darin Dolomitknollen; dann folgen Dolomitbänke; die obere Hälfte hat bisweilen ausgezeichnete oolithische Structur; in den Leumnitzer Brüchen treten Oolithe mit eigenthümlichen Concretionen auf. Analysen wurden gemacht von der unteren (A) und mittleren (B) Rauchwacke der Schiefergasse, von der unteren (C) und der oberen (D) am Merzenberg, von den Oolithen (E, F, G) bei Leumnitz, von der dünngeschichteten Rauchwacke (H) und der daraus entstandenen Asche (I) bei Grotzsch: :

	Unlös.	2Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3HO	FeO, CO <sub>2</sub>	CaO, CO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	Verlust	Dol.	pC.
A	8,24	2,61 *	59,84	28,85	1,46	32,3		
B	10,13	3,40 *	58,84	30,49	2,14	36,1		
C	5,00	3,82 *	58,61	30,35	2,22	34,1		
D	9,79	4,29 *	57,89	26,24	1,79	31,2		
E	2,13	1,48 *	60,11	33,15	3,13	35,6		
F	1,94	1,48 *	61,50	32,13	2,95	34,3		
G	1,42	2,34 *	67,46	26,81	1,97	28,4		
H	0,95	2,89	67,28	28,01	1,37	29,4		
I	1,37	1,47	64,66	31,44	1,06	32,7		

Es ergibt sich eine starke Zunahme der dolomitischen Procente im oberen Mergelzechstein und in der unteren Rauchwacke, und eine darauf folgende langsamere Abnahme derselben.

6) *Oberer Kalkschiefer* hebt sich immer scharf von der Rauchwacke ab; Mergellager fehlen gänzlich. Es ist ein ausgezeichnet geschichteter, wenig mächtiger, nach oben immer dünner und schiefrig werdender, auf den Schichtflächen oft mit Dendriten geschmückter, dichter, gelblichgrauer bis graubrauner Kalkstein. Analysirt wurden dichter Kalkstein von Thieschütz (A), derselbe (B) von Pfordten, harter Dolomit (C) vom Zaufensgraben, derselbe (D) vom Pfordtnerberg, cavernöser Dolomit (E) vom Geiersberg und dolomitischer Kalkschiefer (F) von Grotzsch: :

	Unlös.	2Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3HO	FeO, CO <sub>2</sub>	CaO, CO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	Verlust	Dol.	pC.
A	7,59	3,21 *	63,67	24,27	1,26	27,6		
B	6,89	3,07 *	64,66	24,31	1,07	27,3		
C	0,83	—	4,90 *	60,60	31,91	1,76	34,5	
D	2,36	—	1,25 *	63,60	30,69	2,10	32,5	
E	0,34	—	1,68 *	73,73	23,34	0,91	24,0	
F	1,16	—	1,75 *	74,42	20,60	2,07	21,7	

7) *Rother Zechsteinmergel*, die jüngste, schon in näherer Beziehung zum bunten Sandstein stehende Abtheilung der Formation. Die Kalksteinbänke in ihm haben ein sandiges, körnig dolomitisches Ansehen, führen Drusen und Höhlen mit schneeweißem Schaumkalk und lösen sich stellenweise ganz in solchen auf. Analysirt wurden Proben (A) aus der Kalkbank mit Schaumkalkdrusen bei Thieschütz, aus dem Schaumkalklager (B) am Geiersberg und Kalkknollen (C) von Thieschütz :

	Unlös.	2Fe, O <sub>2</sub> , 3HO	FeO, CO <sub>2</sub>	CaO, CO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	Verlust	Dol. pC.
A	0,99	1,00*	—	91,89	6,12	1,50	6,8
B	9,65	1,12*	—	86,08	1,04	2,16	1,2
C	11,96	0,57*	—	86,09	0,78	0,65	0,9

Eine allgemeiner gültige Regelmäßigkeit in dem Gehalt der Kalksteine an kohlen. Magnesia (den dolomitischen Procenten) für die übereinander liegenden Schichten ist nicht zu erkennen. Auch hinsichtlich der Art der Dolomitbildung kommt Liebe nicht zu einem bestimmten Resultat, glaubt aber, daß die Mitwirkung großen Drucks und hoher Temperatur für diese Localität nicht zulässig sei. Bezüglich der Frage, ob die Annahme einer irgendwie an Ort und Stelle vorgegangenen Metamorphose ursprünglich vorhandener Kalkniederschläge zulässig sei, hebt er hervor, daß die darin eingebetteten Kalkschalen der Conchylien (die eigentlichen Dolomite schliessen indessen mit geringer Ausnahme nur Steinkerne ein) fast frei von Magnesia sind :

A *Productus horridus* von der Schiefergasse, mit schon sehr gelockerter Schale; B *Spirifer undulatus*, fest eingewachsen; C *Productus horridus* im weißen Zechsteinkalk von Schwara :

	Unlös.	FeO, CO <sub>2</sub>	CaO, CO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	Verlust
A	0,45	0,40*	98,00	0,62	0,53
B	0,89	0,19*	98,26	0,10	1,06
C	0,18	0,20*	99,48	0,03	0,21

Endlich untersuchte Liebe noch die durch Behandlung mit kalter verdünnter Salzsäure und Auswaschen von dem Bindemittel befreiten Dolomite, und fand in diesen Rückständen (die stets rhomboëdrisch krystallinisch waren) :

A von dolomitischem Kalkzechstein von Collis, B von dem Pulver daraus; C von dem Dolomit aus dem Kalkschiefer vom Geiersberg, D von dem Pulver daraus :



	Unlös.	2Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3HO	FeO, CO <sub>2</sub>	CaO, CO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	Verlust	Dol. pC.
A	2,82	—	1,33*	81,08	14,45	0,87	15,1
B	6,86	—	3,63	67,25	21,25	1,51	24,0
C	0,84	—	1,68*	73,73	28,34	0,91	24,0
D	0,90	—	1,40	70,52	26,61	0,57	27,4

Kalksteine  
und Dolomite.

Ueber die Zusammensetzung verschiedener Mergel- und Lettenarten vergl. S. 872 ff.

C. v. Hauer (1) fand I in krystallinischem Kalkstein aus dem Eisensteinbergbau zu Wölch in Oesterreich, II in Kalkstein aus der hinteren Brühl bei Wien, III bis VI in Kalkstein von Losenstein bei Steier in Oberösterreich :

I)	92,53	CaO, CO <sub>2</sub> ;	4,08	MgO, CO <sub>2</sub> ;	Spur v. FeO, CO <sub>2</sub> ;	2,40	Glimmer (Summe 99,00)
II)	88,9-98,0	"	?	"	?	?	
III)	52,1	"	88,0	"	1,5 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> u. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ;	7,2 SiO <sub>2</sub>	( " 98,8)
IV)	68,0	"	18,8	"	1,2 " " "	11,5 "	( " 99,5)
V)	91,5	"	1,8	"	0,7 " " "	5,3 "	( " 99,3)
VI)	91,4	"	2,0	"	0,7 " " "	5,6 "	( " 99,7)

Ueber die Zusammensetzung des Dolomits vom Himmelschrofen bei Oberstdorf in Bayern vergl. S. 711.

Der Dolomit des Binnenthales im Ober-Wallis, von zuckerartigem Korn, blendend weiß, von 2,845 spec. Gew., enthält nach Sartorius von Waltershausen (2) 29,852 pC. Kalk, 20,488 Magnesia, 45,566 Kohlensäure und 3,314 in Salzsäure Unlösliches (gelbliche Glimmerschuppen und Kryställchen von Magneteisen) (Summe 99,220), oder CaO, CO<sub>2</sub> und MgO, CO<sub>2</sub> nahezu nach gleichen Aequivalenten. Bezüglich einiger darin vorkommenden Mineralien vergl. S. 913 f., 946 u. 970; bezüglich Sartorius' Ansichten über die Entstehung des Dolomits verweisen wir auf die Abhandlung.

Coquand (3) fand I in bräunlichem dolomitischem Kalkstein von Alboy in der Gegend von Rhodéz und II in erdigem Dolomit von Rhodéz :

(1) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, VI. Jahrg., 1. Heft, 155 und 157. — (2) Pogg. Ann. XCIV, 115; Jahrb. Miner. 1855, 736. — (3) Bull. géol. [2] XII, 185 u. 189.

I)	58,60	CaO, CO <sub>2</sub> ;	39,40	MgO, CO <sub>2</sub> ;	2,10	Thon u. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kalksteine und Dolomite.
II)	51,25	"	40,28	"	8,52	" " "	

In dem Kalkstein (spec. Gew. 2,71), welcher bei Hurlet in Schottland auf dem Alaunschiefer lagert (vergl. S. 857), fand J. Wilson d. j. (1) :

CaO, CO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	FeO, CO <sub>2</sub>	FeS	SiO <sub>2</sub>	HO	Summe
88,81	1,18	4,76	0,40	8,41	1,08	99,64

nebst einer Spur kohligter Substanz.

Roth (2) untersuchte veränderte Kreide vom Divisberge bei Belfast. Durch Einwirkung von Basalt ist die Kreide zu einem Urkalk-ähnlichen, zuckerkörnigen, feinkörnig-sandigen oder porcellanartigen Gestein, je nach der Heftigkeit der Einwirkung, umgewandelt. Die Analyse einer graulich-weißen, zuckerkörnig-sandigen Varietät von spec. Gew. 2,719 bis 2,723, deren rundliche Körner deutliche Krystallflächen von Kalkspath zeigten, ergab :

HO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	PO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> *)
0,52	0,37	0,94	55,06	0,01	0,89	42,21

\*) aus dem Verlust bestimmt.

wonach die Zusammensetzung derselben nicht von der der gewöhnlichen Kreide abweicht und der Verlust an Kohlensäure nur ein äußerst geringer gewesen sein kann.

Kjerulf (3) untersuchte folgende Kalksteine aus der Gegend von Christiania.

I GrobkrySTALLINISCHER Kalkstein, Marmor, von Barnekjern am Fusse des Vettakollen. — II Feinkörniger Kalkstein vom Trosterud,  $\frac{1}{4}$  Meile südlich vom Vettakollen, durch Kohle dunkel gefärbt. — III Feinkörniger Kalkstein von Juggerud, etwa  $\frac{1}{2}$  Meile südlich vom Vettakollen. — IV Hellgefärbter Kalkstein von Bratli (s. g. Kieselkalk), mitten im Gebiete gehärteter Schiefer (s. g. silicificirter Schiefer) auftretend. — V Hellgefärbter Kalkstein von Oeverland, am Fusse der Garlås-Höhe. — VI Kalkniere im Thonschiefer am Knivskjerodden, der Ladegaards-Insel gegenüber. — VII Gewöhnlicher kalkhaltiger Schiefer bei der Universität. — Endlich zur Vergleichung VIII Thon aus einer zersetzten Kalkniere im

(1) Phil. Mag. [4] IX, 418. — (2) Zeitschr. d. deutschen Geolog. Gesellsch. VII, 14; Zeitschr. f. d. gesammten Naturwissensch. VI, 122. — (3) In der S. 995 angef. Schrift.

Kalksteine  
und Dolomite.

Thonschiefer bei Uranienborg (Kjerulf schließt, daß die Zersetzung der Kalknieren vorzüglich in einer Fortführung des kohlen. Kalks durch kohlen säurehaltiges Wasser bestehe, jedoch auch ein Theil des Eisenoxyduls und der Kieselsäure fortgeführt werde, wogegen alle Magnesia in dem zersetzten Thon zurückzubleiben scheine). — Die Feuchtigkeit wurde nicht bestimmt.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
SiO <sub>2</sub> u. Rückst. .	5,787	8,255	10,104	22,707	25,055	25,74	59,020	73,32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,225	0,742	0,623	8,076	5,784	6,88	13,800	17,30
CaO . . .	52,281	49,098	49,180	36,658	36,697	35,28	11,676	0,95
MgO . . .	0,188	0,539	0,632	1,676	0,950	1,16	1,646	2,32
CO <sub>2</sub> . . .	41,620	40,545	38,961	28,898	29,404	28,01	9,417	Spur
Summe	100,051	99,179	99,450	98,015	97,890	97,03	95,559	94,89

T. S. Hunt (1) fand für dichten feinkörnigen Korallenkalk von der Insel Matea (nördlich von Tahiti) nach dem Pulvern das spec. Gew. 2,830, und die Zusammensetzung 60,50 CaO, CO<sub>2</sub>, 38,77 MgO, CO<sub>2</sub>, 0,30 Kieselerde u. a. (Summe 99,57).

Litton (2) fand in dichtem magnesiashaltigem Kalkstein des Missourigebiets: I von Chouteau Springs, II von Atkisson's Well, III von Cotton Rock, IV von Coal Measures:

	CaO, CO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Unlös. o. SiO <sub>2</sub>	HO	Summe
I)	48,28	84,93	2,01	13,90	—	99,07
II)	47,01	88,86	0,52	13,27	—	99,66
III)	50,80	40,56	1,07	6,21	0,21	98,85
IV)	61,18	25,70	9,00	3,04	—	98,92.

Magnesitfels.

Ein kieseliger Magnesitfels von Bolton in Nieder-Canada besteht nach T. S. Hunt (3) aus 60,13 MgO, CO<sub>2</sub>, 8,32 FeO, CO<sub>2</sub>, 32,20 SiO<sub>2</sub> mit wenig Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Summe 100,65). Die dort vorkommenden Serpentine sollen durch Einwirkung von Wasser auf dieses Gestein entstanden sein.

(1) Sill. Am. J. [2] XIX, 429. — (2) Ans Rep. Geol. Missouri 1855 in Sill. Am. J. [2] XXI, 199. — (3) Sill. Am. J. [2] XIX, 429.

Boutigny (1) glaubt die Bildung der Steinkohle aus der Voraussetzung erklären zu können, dieselbe sei durch langsame theilweise Oxydation von Kohlenwasserstoffen entstanden, die ursprünglich im flüssigen Zustand Vertiefungen auf der Erdoberfläche erfüllten. — F. Schulze (2) machte Mittheilungen über das Vorkommen wohlerhaltener Cellulose in Braunkohlen und Steinkohlen.

Entstehung  
der Steinkohle.

G. Bischof (3) untersuchte die in dem Wasser des Bovenrivier in Surinam schwebenden, durch Filtration getrennten Theile. Der Filtrerrückstand (er brauste nicht mit Säuren; bei 24stündigem Digeriren mit Salzsäure wurden nur 8,82 ausgezogen) ergab, abgesehen von dem Gehalte an Wasser und organischen Substanzen, die der des normalen Thonschiefers sich ziemlich nähernde Zusammensetzung :

Flussschlamm.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	Alkalien
60,48	22,00	11,28	0,09	1,75	0,27	4,13.

L. Horner (4) hat in einem Aufsatz über den Alluvialboden Egyptens mitgetheilt, dafs nach der unter A. W. Hofmann's Leitung ausgeführten Untersuchung von acht verschiedenen Proben Nilschlamm dieser im Durchschnitt enthält (5) :

SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO, CO <sub>2</sub>	CaO, SO <sub>2</sub>	CaO	MgO	KO	NaO	Organ. Subst.	Summe
54,585	20,215	11,655 <sup>*)</sup>	8,717	0,245	1,912	0,762	0,473	0,553	5,701	99,818

<sup>\*)</sup> Es ist angegeben : „8,418 Sesquioxide of Alumina“ und „5,237 Alumina“.

Ferner, dafs nach Abbott's Bestimmung das Nilwasser bei Kairo (zu welcher Zeit?) in 1 Gallone (dem von 70000 Grains Wasser erfüllten Raum) 110,6 Grains schwebende feste Theile enthält, welche bei der chemischen Untersuchung nahezu die vorstehend für Nilschlamm angegebene Zusammensetzung ergaben.

(1) Compt. rend. XL, 476. — (2) Berl. Acad. Ber. 1855, 676. — (3) Verhandl. d. naturhist. Vereins d. Rheinlande, 12. Jahrg., S. LXI; Jahrb. Miner. 1855, 702. — (4) Phil. Mag. [4] IX, 465; Instit. 1856, 290. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1850, 646; f. 1851, 698.

Schlamm des  
todten Meers.

Wir schliessen hieran einige Angaben, welche über den Schlamm des todten Meeres bekannt geworden sind (1). Chemisch untersucht wurde das Sediment, welches dem Grund des Sees nahe in der Mitte desselben, in einer Tiefe von 116 Faden, entnommen war. Die getrocknete Substanz gab an Wasser 20,5 pC. Lösliches ab, welches fast ganz aus Chlornatrium bestand. Von dem in Wasser Unlöslichen waren 57,5 pC. löslich in Salzsäure (dieser Theil ergab die procentische Zusammensetzung A), 42,5 pC. unlöslich in dieser Säure (dieser letztere Theil bestand hauptsächlich aus feinem Quarzsand und fein zerkleinertem Basalt; er ergab die Zusammensetzung B).

A					B				
CaO, CO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO Alkalien
74,7	0,4	12,6	12,1		85,1	4,9	2,5	3,9	3,3 Spur

Es wird hervorgehoben, dafs, obgleich die Kalksteine des Jordanthals beträchtlichen Magnesiagehalt haben, doch nur wenig kohlen. Magnesia in diesem Sediment enthalten ist.

Ueber die Zusammensetzung des von dem Jahder Meerbusen abgesetzten Bodens vergl. S. 713.

Infusorien-  
erde.

Wicke (2) hat über die Zusammensetzung des Infusorienlagers, welches sich am südlichen Rande der Lüneburger Haide, unweit von Ebsdorf, in beträchtlicher Ausdehnung zeigt, Mittheilungen gemacht; das Lager und die darin vorkommenden Thiere hatte Ehrenberg (3) früher beschrieben. Das Lager besteht aus zwei Schichten, einer oberen 10 bis 18 Fufs dicken hellen, im trockenen Zustand

(1) Aus Official Report of the United States Expedition to explore the Dead Sea and the River Jordan, by W. F. Lynch, in Sill. Am. J. [2] XLX, 147. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCV, 292; XCVI, 128; Henneberg's Journ. f. Landwirthschaft 1855, 492; Pharm. Centr. 1855, 895; J. pr. Chem. LXVI, 469. Vgl. H. Ludwig's Bemerkungen in Arch. Pharm. [2] LXXXVI, 137 und Wicke's Gegenbemerkungen in Chem. Centr. 1856, 887. — (3) Verhandl. d. Acad. d. Wissensch. zu Berlin, 1836 bis 1839, 1842, 1843.

fast weissen (A; von Hanstein und Schultz analysirt), und einer unteren 10 Fufs und darüber dicken bräunlich-grauen (B). Infusorien-  
erde.

	Wasser	Organ. Subst.	SiO <sub>2</sub>	CaO, CO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Summe
A	8,43	2,28	87,86	0,75	0,73	0,13	100,18
B	24,43		74,48	0,34	0,39	—	99,64

J. L. Smith (1) hat für die Meteorsteine allgemeinere Betrachtungen ihrer physikalischen, mineralogischen und chemischen Eigenschaften und des Gemeinsamen, was sie zeigen, gegeben. Auch er hebt, wie Greg (2), es besonders hervor, daß die Meteorsteine im Allgemeinen zu einer ganz anderen Klasse von Körpern zu gehören scheinen, als die Sternschnuppen und andere gewöhnliche Feuermeteore. Er bestreitet aber die jetzt gewöhnlich angenommene, auch von Greg getheilte Ansicht, daß die Meteorsteine als zur Gruppe der Planetoiden oder Asteroiden gehörige Körper zu betrachten seien, und giebt der Ansicht den Vorzug, daß diese Massen von, ohne Zweifel längst erloschenen, Mondvulkanen ausgeworfen und in eine Entfernung vom Monde geschleudert worden seien, wo dieser keine vorwaltende Anziehung mehr auf sie ausübte, dann aber eigene elliptische Bahnen beschrieben, bis sie der Erde einmal so nahe kamen, daß sie durch diese angezogen auf sie fielen. Wir können auf die ausführlichen Erörterungen, welche Smith zur Unterstützung dieser Ansicht anführt, hier nicht eingehen. R. P. Greg (3) hat die Schwierigkeiten in der Durchführung dieser Ansicht und mehrere gegen sie sprechende Punkte hervorgehoben. Meteor-  
steine.  
Ursprung  
dereelben.

Haidinger (4) nahm von Prestel's (5) Mittheilung, Structur des  
Meteoreisens. in wiefern die krystallinische Structur als Kriterium für das Meteoreisen gelten könne, Anlaß zu Bemerkungen

(1) Sill. Am. J. [2] XIX, 322. — (2) Jahresber. f. 1854, 909; auch Sill. Am. J. [2] XIX, 143. — (3) Phil. Mag. [4] X, 429. — (4) Acad. Ber. XV, 354. — (5) Jahresber. f. 1854, 910; auch Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. VI, 663; Jahrb. Miner. 1856, 439. Wien  
Zeitschr. d.

Struktur des  
Meteoreisens.

über die zuweilen im geschmeidigen Eisen entstandene krystallinische Structur, verglichen mit jener des Meteoreisens.

In Europa  
gefallene  
Meteorsteine.

Wöhler (1) machte Mittheilung über einen am 13. Mai bei Bremervörde (Landdrostei Stade in Hannover) stattgehabten Meteorsteinfall. Wir kommen auf die Untersuchung dieser Meteor Massen im folgenden Jahresberichte zurück.

W. Eberhard (2) untersuchte ein Stück eines Meteoreisens, welches am 18. October 1854 bei Tabarz nahe am Fusse des Inselberges unfern Gotha gefallen sein soll. Es hat eine unebene, ziemlich stark verrostete Oberfläche; in der dunkelbraunen Oxydrinde bemerkt man einzelne Blättchen von Schreibersit (Phosphornickeleisen), sowie auch graugelbes Einfach-Schwefeleisen; es zeigt die Widmanstätten'schen Figuren; sein spec. Gew. ist = 7,737. Nach Wöhler's Urtheil hat dieses Eisen im Aeußeren die größte Aehnlichkeit mit dem von Bohumilitz in Böhmen, und auch die Zusammensetzung des ersteren stimmt mit der des letzteren nahe überein. Eberhard fand in jenem Meteoreisen 92,757 pC. Eisen, 5,693 Nickel, 0,791 Kobalt, 0,862 Phosphor, 0,277 Phosphor-Nickel-Eisen (Summe 100,380).

Wöhler (3) fand, bei einer gemeinsam mit Atkinson vorgenommenen Untersuchung, die Meteorsteine von Mezö-Madaras in Siebenbürgen (4) aus einem Gemenge mehrerer Mineralien bestehend. Ein Hauptgemengtheil ist Gediegen-Eisen (im Mittel 19,60 pC. betragend) mit 7,4 pC. Nickel, 0,25 pC. Kobalt und einer nicht bestimmten Menge Phosphor. Ein zweiter Gemengtheil ist Einfach-Schwefeleisen, theilweise schon mit bloßem Auge wahrnehmbar; ein dritter ist Graphit (0,25 pC.). Die Hauptmasse der Steine besteht aus zweierlei Silicat-Arten,

(1) Wien. Acad. Ber. XVII, 56; Pogg. Ann. XCVI, 626. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 286; J. pr. Chem. LXVII, 882; Chem. Centr. 1856, 218. — (3) Wien. Acad. Ber. XVII, 284; Ann. Ch. Pharm. XCVI, 251; J. pr. Chem. LXVIII, 357; Pharm. Centr. 1855, 777; Phil. Mag. [4] XI, 141; Instit. 1856, 187. — (4) Jahresber. f. 1858, 984.

von denen die einen durch Salzsäure zersetzbar sind und damit gelatiniren, die anderen nicht zersetzt werden; die weißlichen Mineralien, welche man bei mikroskopischer Betrachtung in der dunklen Grundmasse wahrnimmt, scheinen aus den durch Säure unzersetzbaren Silicaten zu bestehen, während die Grundmasse hauptsächlich von den zersetzbaren Gemengtheilen ausgemacht wird. Es wurde einerseits die Zusammensetzung der Meteormasse im Ganzen (I) untersucht, andererseits die Silicate (durch längeres Erhitzen des fein geriebenen Steines mit starker Salzsäure, Ausziehen der frei gewordenen Kieselsäure aus dem ausgewaschenen Rückstand mit kohlens. Natron, Analyse des [30,48 pC. betragenden] ungelöst Bleibenden und weitere Berechnung auf Grund der Zusammensetzung des Steines im Ganzen) getrennt zu erkennen versucht (II). Hiernach wäre die Zusammensetzung (*A* durch Salzsäure nicht zersetzbare, *B* durch sie zersetzbare Silicate) :

In Europa  
gefallene  
Meteorsteine

I		II	
		<u>A</u>	<u>B</u>
Fe .	18,10	MgO .	19,170
Ni .	1,45	FeO .	2,586
Co .	0,05	CaO .	0,870
C .	0,25	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	1,755
MgO .	28,83	NaO .	0,153
FeO .	4,61	KO .	26,886
MnO .	0,28	SiO <sub>2</sub> .	50,920
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	8,15		Fe, Ni, Co 19,600
CaO .	1,80		
NaO .	2,34		
KO .	0,50		
S, P, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	?		
SiO <sub>2</sub> .	43,64		
	<hr/> 100,00		

Wöhler hält es für das Wahrscheinlichste, daß auch in diesen Steinen, wie es für andere ähnliche Meteorite mit Grund angenommen wird, die Hauptmasse als ein Gemenge von Olivin, Augit und Labrador zu betrachten sei, enthaltend außerdem nickelhaltiges Gediegen-Eisen, Graphit und eine kleine Menge Chromeisenstein.



In Europa  
gefallene  
Meteorsteine.

Leydolt (1) machte Mittheilungen über einen am 31. October 1852 in der Gemeinde Borkut, Comitát Marcuaros in Ungarn, stattgehabten Meteorsteinfall.

Rivot (2) untersuchte das Eisen von der im Département du Var gefallenen großen Masse. Er fand das spec. Gew. 7,428 und in zwei Stücken

92,8 Fe; 6,2 Ni; Spuren von Co u. Cr; 0,9 Si (Summe 99,4)

92,7 " 5,6 " " " " " 0,9 " ( " 99,2)

Nach Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor und Arsen wurde in diesem Eisen vergeblich gesucht.

Duprez (3) hat einige Mittheilungen gemacht über einen Meteorsteinfall, welcher am 7. Juni 1855 bei Saint-Denis-Westrem, in der Gegend von Gent, statt hatte. Der aufgefundenen Stein wog 700,5 Grm.; er hatte die gewöhnliche schwärzliche Rinde; das spec. Gew. war 3,293.

In Amerika  
gefallene  
Meteorsteine.

T. S. Hunt (4) erwähnt einer bei Madoc (West-Canada?) gefundenen Meteoreisenmasse von 370 Pfund. Das Eisen ist sehr weich und hämmerbar, scheint grob-krystallinisch zu sein und ergab bei einer vorläufigen Untersuchung 6,35 pC. Nickel ohne Kobalt.

J. L. Smith (5) hat fünf in den Vereinigten Staaten und in Mexico gefallene Meteoreisenmassen untersucht und ihre Form durch Abbildungen erläutert.

1) Meteoreisen von Tazewell-County in Tennessee. — Ueber dieses Meteoreisen wurde schon früher (6) Einiges mitgetheilt. Es ist äußerlich mit einer verschiedenen dicken Schichte von Eisenoxyd überzogen, sehr hart, weiß, giebt sehr schöne Widmanstätten'sche Figuren, ergab in verschiedenen Stücken das spec. Gew. 7,88 bis 7,91. Seine

(1) Instit. 1855, 459. — (2) Ann. min. [5] VI, 554. — (3) Instit. 1855, 380; aus Bull. de l'Acad. de Belgique XXII, pt. 2, 54 in Pogg. Ann. XCIX, 63. — (4) Sill. Am. J. [2] XIX, 417; J. pr. Chem. LXVI, 481. — (5) Sill. Am. J. [2] XIX, 153; im Ausz. J. pr. Chem. LXVI, 421; Pharm. Centr. 1855, 391. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1854, 915.

**Hauptmasse** besteht aus Nickeleisen; an einzelnen Theilen der Oberfläche fand sich Schwefeleisen FeS in nicht unerheblicher Menge; in den Spalten des Eisens kam auch Schreibersit von der Dicke einer Federmesserklunge bis zu den kleinsten Stückchen vor; im Innern der Masse fanden sich 2 oder 3 kleine Stücke Olivin; endlich wurde Eisenchlorür im festen Zustand in einer Spalte dieses Meteor-eisens gefunden, und dasselbe Salz deliquescirte an einzelnen Theilen der Oberfläche. Noch fanden sich, doch nur in sehr geringer Menge, ein kieselartiges und ein in kleinen rundlichen schwarzen Stücken auftretendes Mineral. — Genauer untersuchte Smith folgende Bestandtheile dieses Meteor-eisens :

In Amerika  
gefallene  
Meteoreisene.

Das Nickeleisen wird durch Säuren in der Kälte nur langsam angegriffen; beim Kochen mit Salzsäure löst es sich unter Zurücklassung des Schreibersits, in heißer Salpetersäure vollständig; es ist passiv (1) und reducirt in einer Lösung von schwefels. Kupferoxyd erst nach mehreren Stunden Kupfer. Es ergab in zwei Analysen :

Fe	Ni	Co	Cu	P	Cl	S	SiO <sub>2</sub>	MgO	Summe
82,89	15,02	0,43	0,09	0,16			0,46		98,55
83,02	14,62	0,50	0,06	0,19	0,02	0,08	0,84	0,24	99,57.

Zinn und Arsen waren nicht darin nachzuweisen. Magnesia und Kieselerde sind ohne Zweifel als Olivin, der Phosphor mit einer gewissen Menge Eisen und Nickel als Schreibersit darin enthalten, und Smith betrachtet den metallischen Theil des untersuchten Stückes als aus 98,97 Nickeleisen Fe<sub>8</sub>Ni und 1,03 Schreibersit bestehend.

Das Schwefeleisen ist grau, metallglänzend, ohne deutliche Krystallisation, von 4,75 spec. Gew. und ergab im Wesentlichen die Zusammensetzung FeS (2) :

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 988. — (2) Dieselbe Zusammensetzung für Schreibersit hatte Rammelsberg (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1306) für dieses Eisen. Smith bestätigt, das spec. Gew.

Zusammensetzung  
für Schreibersit  
4,68.

In Amerika gefallene Meteoresteine.	Fe	S	Ni	Cu	SiO <sub>2</sub>	CaO	Summe
	62,38	35,67	0,32	Spur	0,56	0,08	98,91

Der Schreibersit ist in kleinen Partikelchen durch die Masse des Eisens zerstreut und bleibt bei der Lösung in Salzsäure zurück; er ist gelb oder gelblich-weiß, metallglänzend, von Härte 6 und spec. Gew. 7,017; Krystallformen waren an ihm nicht wahrzunehmen, der Bruch ist muschelrig. Er wirkt auf den Magnet und nimmt dauernde magnetische Polarität an. Vor dem Löthrohr schmilzt er leicht, unter Bildung von Bläschen durch das Entweichen von Chlorgas. Salzsäure wirkt nur wenig auf ihn ein, Salpetersäure löst ihn feingepulvert rasch. Die Zusammensetzung fand Smith, mit Fischer's (1) Resultaten nahe übereinstimmend, in drei Analysen (I u. II mechanisch, III chemisch von dem Eisen getrennter Schreibersit):

	Fe	Ni	Co	Cu	P	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zn	Cl	Summe
I)	57,22	25,82	0,32	Spur	13,92	1,62	1,63	Spur	0,13	100,66
II)	56,04	26,43	0,41	?				?		
III)	56,53	28,02	0,28		14,86					99,69

Smith nimmt für den Schreibersit die Formel  $Ni_2Fe_4P$  an, und glaubt, daß er ein gewöhnlich in Meteoreisen vorkommender aber oft für Schwefelkies gehaltener Bestandtheil sei.

2) Meteoreisen von Campbell-County in Tennessee. — Es wurde 1853 in dem Strombett des Stinking Creek gefunden, wog  $4\frac{1}{2}$  Unzen, war mit einer dünnen Oxydschichte überdeckt, und auf der einen Seite deliquescirte Eisenchlorür. Das spec. Gew. war 7,05; eine polirte Fläche zeigte bei dem Aetzen unregelmäßige Widmanstätten'sche Figuren. Die Analyse ergab:

Fe	Ni	Co	Cu	C	P	SiO <sub>2</sub>	Summe
97,54	0,25	0,6	Spur	1,50	0,12	1,05	100,52

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1803 f.

3) Meteoreisen von Coahuila in Mexico. — Es wiegt <sup>In Amerika gefallene Meteorsteine.</sup> 252 Pfund, hat das spec. Gew. 7,81, ist sehr krystallinisch, **hämmerbar**, leicht zu sägen, giebt Widmanstätten'sche **Figuren**, enthält Schreibersit eingemengt. Die Analyse **ergab** :

Fe	Co	Ni	Cu	P	Summe
95,82	0,35	3,18	Spur	0,24	99,59

entsprechend 98,45 pC. Nickeleisen und 1,55 Schreibersit.

4) Meteoreisen von Chihuahua in Mexico. — Von diesem Eisen konnte Smith nur eine Beschreibung nach den ihm von Bartlett mitgetheilten Nachrichten geben.

5) Meteoreisen von Tucson (Sonora) in Mexico (1). — Fragmente einer der großen Massen, welche hier liegen, ergaben das spec. Gew. 6,52 bis 7,13, und das Stück mit dem größten spec. Gew. die Zusammensetzung :

Fe	Ni	Co	Cu	P	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Summe
85,54	8,55	0,61	0,03	0,12	0,21	2,04	3,02	Spur	100,12

entsprechend 93,81 pC. Nickeleisen, 0,41 Chromeisenstein, 0,84 Schreibersit und 5,06 Olivin.

Das Meteoreisen von Tucson untersuchte auch Genth (2) (welcher es nicht passiv fand) mit folgenden Resultaten :

Cu	Fe	Co	Ni	Cr	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	NaO	KO	P	SiO <sub>2</sub>	X*)
0,008	83,472	0,420	9,441	?	Spur	2,593	0,463	?	?	0,103	2,889	1,046
?	?	0,866	8,689		Spur	2,030	0,550	?	?	?	?	?
?	83,637	9,851	0,174	Spur	2,147	?	0,174	0,098	0,150		4,169	

\*) Labrador.

Ueber Meteoreisenmassen von verschiedenen Localitäten im Toluca-Thal in Mexico machte Krantz (3) einige Mittheilungen.

R. P. Greg (4) beschrieb eine Meteoreisenmasse von

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 913 f. — (2) Aus Proc. Am. Sc. 1855, VII, 317 in Sill. Am. J. [2] XX, 119; J. pr. 429. — (3) Aus d. Verhandl. d. niederrhein. Gesellsch. Miner. 1855, 446. — (4) Phil. Mag. [4] X, 12; Instit. Ann. XCVI, 176; J. pr. Chem. LXVI, 430.

Ch. Acad. Nat.  
1855 in Jahrb.  
485; Pogg.

In Amerika  
gefallene  
Meteorsteine.

mehr als 17 Pfund Gewicht, welche 1840 von Greenwood in Chili (in der Wüste Tarapaca, 80 engl. Meilen nord-östlich von Talcahuaxo und 46 Meilen von Hemalga) aufgefunden worden war. Die schalenförmige Masse war auf der einen Seite ziemlich ausgehöhlt, und an der Oberfläche mehr oder weniger mit kleinen Hervorragungen versehen. Das spec. Gew. eines von Höhlungen nicht freien Stückes war etwa 6,5; für Meteoreisen ist dieses Eisen ungewöhnlich weich; beim Ätzen zeigt es keine Widmanstätten'sche Figuren. Zwei Analysen von Darlington gaben:

Fe	Ni	Co	Mn	Phosphor- metalle	Cr	Summe
93,41	4,62	0,36	0,20	1,21	Spur	99,80
93,48	4,56	0,37	0,18	1,26	Spur	99,85

Bei dem Zerkleinern dieses Meteoreisens ergab sich aber auch, daß es an einigen Stellen mit wabenartigen Höhlungen erfüllt war, welche Häutchen oder kleine Kügelchen (bis zu Erbsengröße) von reinem *Blei* enthielten. Heddle, welcher dieses Eisen und das darin enthaltene Blei gleichfalls untersuchte, fand in einigen Höhlungen des ersteren auch ein sehr hartes graulich-schwarzes, etwas metallisch aussehendes, und ein gelblich-braunes, in Säuren unlösliches erdiges Mineral. — Greg vermuthet, daß das Blei ursprünglich mit Nickel und Kobalt legirt gewesen und bei der Hitze, welcher das Meteoreisen ausgesetzt war, ausgesaigert worden sei. — Descloizeaux (1) hat ein Stück dieses bleihaltigen Meteoreisens der Pariser Academie vorgezeigt.

Greg (2) theilte ferner den Bericht eines Augenzeugen, Symonds, bezüglich eines Falles von Meteoreisen bei Corrientes in Süd-Amerika im Januar 1844 mit.

(1) Compt. rend. XLI, 490. — (2) Phil. Mag. [4] X, 14; Instit. 1855, 435.

Böcking (1) wiederholte die Analyse des Meteoreisens vom Cap der guten Hoffnung, von welchem Uricoechea (2) Feilspäne analysirt hatte, und fand in naher Uebereinstimmung mit den Resultaten des Letzteren in einem größeren Stückchen 81,30 pC. Eisen, 15,23 Nickel, 2,01 Kobalt, 0,88 Phosphor-Nickel-Eisen, 0,06 Phosphor, Spuren von Kupfer, Zinn und Schwefel (Summe 99,50).

In Afrika  
gefallener  
Meteorstein.

Ehrenberg (3) machte Mittheilungen über den am 14. und 20. November im Kanton Zürich gefallenen rothweinartigen Regen und dessen Mischung mit organischen Formen. Das bei starker Färbung doch im Wesentlichen klare Wasser (die Färbung ging mit durch das Filter) zeigte unter dem Mikroskop sehr kleine ovale Körperchen als Ursache der Färbung, bezüglich deren näherer Erkenntnis wir auf die Abhandlung verweisen müssen. Ehrenberg hält es für wahrscheinlich, daß jener rothe Regen nur das wässerige farbige Extract eines Passat-Staubnebels oder eines Scirocconebels war.

Rother  
Regen.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCVI, 246; Chem. Centr. 1856, 126; Jahrb. Miner. 1856, 51. — (2) Jahresber. f. 1854, 917. — (3) Berl. Acad. Ber. 1855, 784.



## Nachweis zu den Tabellen.

**Tabelle A : Specificisches Volum verschiedener Flüssigkeiten bei den Siedepunkten derselben; zu S. 19.**

- **B : Ausdehnung verschiedener Flüssigkeiten; zu S. 38.**
  - **C : Quarzformen; zu S. 919.**
-

## Autorenregister.

---

- d'Abbadie (A.)**, Feststellung des Siedepunktes für Thermometer 81.
- Abich**, schwefelreiches Tuffgestein von Dyadin 1001; Emanationen von brennbarem Gas im südlichen Rußland 1003.
- Abria**, Rotationsmagnetismus 260.
- Adie**, thermoelectrische Untersuchungen 243.
- Airy**, über die Methoden zur Bestimmung der Dichte der Erde 83; über die Ablenkung des Loths durch Gebirge 83.
- Almeida**, Electrolyse von Salzlösungen 229.
- Alter**, über das electrische Licht 107.
- Althaus (E.)**, Hohofenschlacken 923.
- Anderson (Th.)**, Zersetzungen der Platindoppelsalze der organischen Basen 553; Meconin o. Opianyl 563; Farbstoff der Rottlera tinctoria 669; Cichorienblätter 724; Hanfsamen 727; über verschiedene Düngerarten 879 f.; Zusammensetzung verschiedener Oelkuchen 889; Kochsalz zur Butterbereitung 896.
- Andrews**, Zersetzung des Wassers durch Reibungselectricität 234; Ozon 288.
- Angerstein**, Fabrikation von Mineralöl, Paraffin u. a. 899.
- Angström**, über Absorption und Emission des Lichtes 109.
- Arppe**, über die Oxydation der Fettsäure durch Salpetersäure 468; Anilidverbindungen der Weinsäure 476; Anilidverbindungen der Aepfelsäure 479; Nitranilin und Paranitranilin 542; Einwirkung des Schwefelammoniums auf Paranitranilin 544.
- Ashby**, Glühen von Oxyden in den Dämpfen von Aether u. a. 291.
- Atkinson**, Meteorstein von Mezö-Madaras 1022.
- Babo**, Photographie 175.
- Bacchetti**, Wirkung einiger künstlichen organischen Basen auf den Organismus 561.
- Baer (C. E. v.)**, Wasser des kaspischen Meeres 830.
- Baeyer**, Strahlenbrechung in der Atmosphäre 157.
- Bailey**, Mikroskopie 136.
- Balard**, über angebliche Metallreduktionen durch Electrolyse 326; Aluminiumfabrikation 349.
- Barlow (J.)**, Cymidin 546.
- Barlow (P. W.)**, über den Widerstand von Stäben gegen transversal wirkende Kräfte 62.
- Barnard (J. G.)**, über den Einfluß der Umdrehung der Erde auf die Pendelbewegung 76.
- Barse**, über Metallreduction durch Electrolyse 326.
- Bastien**, photographische Vervielfältigung von Zeichnungen 190.
- Baudrimont**, Wasserstoff 292; Gas in den Hülsen von Colutea arborescens 727; über diabetischen Harn 741; über



- die Anwendung des kiesel. Kali's zum Fixiren von Farben 869.
- Baumhauer, Bestimmung des Sauerstoffs in organischen Verbindungen 768.
- Beaumont u. Mayer, Heizung mit Reibungswärme 30.
- Beauregard, vgl. Testud de Beauregard.
- Béchamp, Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf Essigsäure 504, auf Aetherarten und Alkohol 604; Einwirkung des Wassers auf Zucker 670; über die Bläuung des Stärkmehls durch Jod 679; Pyroxylin und ähnliche Verbindungen 682; Erkennung von Stärkmehl 820.
- Beckmann (F.), Hordäinsäure 513.
- Becquerel d. ä., Electricitätserregung bei Berührung von Erde und Wasser 225.
- Becquerel (E.), magnetische Kraft des Sauerstoffs 197; electricische Ströme durch Berührung sich bewegender fester und flüssiger Körper 222.
- Bede, specifische Wärme 31.
- Beer, über die Oberfläche rotirender Flüssigkeiten 1, 79; über das Verhalten des Lichtäthers in bewegten Mitteln 112; über die Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes 117 f.; Vertheilung der Electricität eines ellipsoidischen Conductors unter dem Einfluß einer entfernten electricischen Masse 218; Vergleichung der Neumann'schen und der Plücker'schen Theorie der magneto-electrischen Induction 263.
- Beetz, über Volta'sche Polarisation, Zersetzungskraft und Uebergangswiderstand 229.
- Bel, hydraulische Vorrichtungen 83.
- Belli, über entgegengesetzte electricische Ströme 225.
- Bergemann, Yttergranat 935.
- Bergstrand, vgl. bei Svanberg (L.).
- Berigny, Ozongehalt der Luft 291.
- Berlé, Zusammenstellung der organischen Metallradicale 576; Stibamyle 586; Phosphoräthyle 590.
- Bernard (Cl.), über Zucker im Blut und Zuckerbildung in der Leber 735 ff.
- Bernard (C. F.), Bestimmung von Brechungscoefficienten 118.
- Bertagnini, Einfluß des Durchganges durch den Organismus auf Camphersäure 469, auf Anissäure 481, auf Salicylsäure 490; Darstellung von Aepfelsäure aus den Früchten von Cerasus Caproniana 478; vgl. bei Cannizzaro.
- Bertazzi, activer Sauerstoff 287.
- Berthelot, Bildung von Ameisensäure aus Kohlenoxyd 500; Veränderungen der neutralen Fette an der Luft 527; Methyläther 598; Chlormethyl 599; Wiedererzeugung des Alkohols aus ölbildendem Gas 602; Propylalkohol und Propylätherschwefelsäure 611; über die Unterscheidung und Prüfung flüchtiger Oele 647; über die a. g. Hydrate des Terpentins 648; über neue zuckerartige Substanzen (Melitose und Pinit) 673; über Verbindungen zuckerartiger Substanzen mit Säuren 675; Einwirkung der pankreatischen Flüssigkeit auf Fette 733.
- Berthelot und Luca, künstliche Bildung von ätherischem Senföl 617; Einwirkung von Chlor- und Bromphosphor auf Glycerin 627; Einwirkung von Jodphosphor auf Glycerin 630; Krystallisation des Thiosinamins 656.
- Besnou, über das Vorkommen des Joda in Regenwasser 316.
- Bibra, Muskelfleisch u. a. von Cholera-Leichen 747; Haare und Hornsubstanz 750.
- Bigourdan, Luftspiegelung 160.
- Billet, über Volumänderung bei dem Schmelzen 46; Darstellung optischer Interferenzerscheinungen 116; Doppelbrechung im Kalkspath 138.
- Bineau, Löslichkeit von Metalloxyden und kohlens. Erden 295; Absorption von Ammoniak und salpeters. Salzen durch Conferen 708; über die Gewässer des Flußgebietes der Rhone 833.
- Biot, Circularpolarisation regulär krystallisirter Körper 145; Strahlenbrechung in der Atmosphäre 155.
- Bischof (G.), Zersetzung der alkalischen Silicate durch Eisenoxydhydrat 979; Bildung von Glimmer aus Feldspath 979; über Gerölle mit Eindrücken 992; Schlamm des Bovenrivier in Surinam 1019.
- Blet, Flachsrosten 901.
- Bley, Arsen in dem Ocker der Quellen zu Alexisbad 839.
- Bloch, Darstellung von reinem kohlens. Kali 331.

- Blomstrand, Orthit 984; Prehnitoid 940; Labrador 944.  
 Blondeau, Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol und Aether 607.  
 Blondlot, über die Bläuung des Stärkmehls durch Jod 679; über die Verdauung des Stärkmehls 733.  
 Blot, Photographie 180.  
 Blume, Phosphorit 966.  
 Blythe (W.) und Kopp (E.), Sodafabrikation 855.  
 Böcking, Platinerz 905; Buntkupfererz 910; Meteoreisen vom Cap der guten Hoffnung 1029.  
 Bödeker, Zinkoxydhydrat 888; kristallinisches phosphors. Kobaltoxydul 408; Eiter 742; Bestimmung des Zuckers 818; selenhaltiger Pseudomalachit 967; vanadin- und titanhaltiger Sphärosiderit 975.  
 Böttger (R.), Fluorescenz von Cyanplatinalkalium 132; über electrolytisch abgeschiedenes Antimon 383; Reduction von Chlorsilber u. a. Silbersalzen 418; galvanisches Platiniren 851.  
 Bolley, zur Kenntniss der Molecular-eigenschaften des Zinks 886.  
 Bonner, dem Nickel-Gymnit nahestehendes Mineral 954.  
 Bopp (A.), über Streng's maßanalytische Bestimmungsmethode 761.  
 Bordier, Fabrikation von Weingeist aus Holz 891.  
 von dem Borne, Cölestin 970.  
 Bosscha, Messung electromotorischer Kräfte 228.  
 Boucher, vgl. bei Roseleur.  
 Boucsein, Zersetzung des camphers. Bleioxyds durch Hitze 470.  
 Bondet, vgl. bei Boutron.  
 Bouis (J.), über Schmelzen und Erstarren 46; Caprylaldehyd 512; über Ricinusöl und davon sich ableitende Substanzen 522; über die organische Substanz in Schwefelwassern 834; vgl. bei Pimentel.  
 Boussingault, Einwirkung der Kohlensäure auf den Organismus 299; über die Einwirkung salpeters. Salze auf die Vegetation 707 f.  
 Boutigny, Bildung der Steinkohle 1019.  
 Boutron und Bondet, Prüfung von Quell- und Flusswasser 771.  
 Bramwell, Blutlaugensalzfabrikation 860.  
 Bravais, Polariscope 147; Beurtheilung des Parallelismus horizontaler Linien 172.  
 Breithaupt, Pseudomorphosen 977.  
 Bresse, Einfluss der Temperatur auf die Festigkeit von Eisen 64.  
 Breton, über die Blendungen in optischen Instrumenten 135.  
 Brewster, Zusammensetzung des Spectrums 130; über die Ursache des Glanzes 172.  
 Briant, galvanische Vergoldung 851.  
 Bridge, Gitter für Beugungsspectra 115; Aberration durch Linsen 134.  
 Briegleb, Einwirkung des phosphors. und des arsens. Natrons auf Flusspath in der Glühhitze 837.  
 Brodie, Graphit 297.  
 Brooke (H. J.), neues Silbermineral 958.  
 Brummerstädt, Eischale vom Brillen-Kaiman 742; Asche von Hechtschuppen 752.  
 Brun, vgl. bei Sire.  
 Brunner (C.), Bestimmung des Kohlenstoffs mittelst sauren chroms. Kali's und Schwefelsäure 773; Diopsid 926.  
 Brush, Franklinit 916; Prosopit 983.  
 Buchner (A.), Darstellung reiner Schwefelsäure 309.  
 Buchner (M.), Oxyphensäure im Holzeisig 498.  
 Buff (H.), sphäroidaler Zustand von Flüssigkeiten 6; über die durch den electrisch - chemischen Proceß verzehrte electromotorische Kraft 229; über electrochemische Zersetzung und das electrolytische Gesetz 232; Zersetzung des Wassers durch schwache electrische Ströme und namentlich durch Reibungselectricität 233; galvanischer Wasserzersetzungssapparat 293.  
 Buff (H. L.), Schwefelcyanäthylen 610.  
 Buksien, Asche der Wurzel von *Ononis spinosa* 717.  
 Bunsen, Gasabsorption 278; Metallreduction durch Electrolyse 319; Lithium 324; Anwendung der Gasabsorption zur Gasanalyse 756; brennbare Gase von den Halbinseln von Kertsch und Taman 1003.  
 Bunsen und Roscoe, photochemische Untersuchungen 173.  
 Burin du Buisson, über die Färbung der Manganoxydulsalze 880.

- Cagniard-Latour, subjective Töne 96.  
 Cahours und Hofmann (A. W.), phosphorhaltige Basen 587.  
 Cail, Rübenzuckerfabrikation 890.  
 Caillet, Brechungsvermögen der atmosphärischen Luft 153.  
 Caligny, hydraulische Vorrichtungen 88.  
 Callan, galvanische Batterie mit Gufeisen und Zink 224.  
 Calvert, Aufbereitung der Hohofenschlacken 850; Verhalten der Gallussäure beim Färben 902.  
 Calvert (C.) und Johnson (R.), Legierungen 326.  
 Campani, Weingeist aus Brombeeren 891.  
 Canaval, Vanadinbleierz 968.  
 Cannizzaro, Umwandlung des Toluols in Benzylalkohol und Toluylsäure 621.  
 Cannizzaro und Bertagnini, Anisalkohol 623.  
 Capocci, Luftspiegelung 160.  
 Carius, Gasabsorption 279; über die Thonschiefermetamorphose bei Eichgrün in Sachsen 988.  
 Caron, Photographie 181.  
 Carrère, Farbenringe in Flüssigkeiten und Fixirung derselben 117.  
 della Casa, Luftpolarität 221.  
 Casaseca, Havanna-Tabak 723; Nachweisung von Jod 790.  
 Casper, Erkennung von Colchicin bei Vergiftung 822.  
 Casselmann (A.), weins. Kalk 475.  
 Casselmann (W.), über die Anwendung des zweifach-chroms. Kali's bei massanalytischen Versuchen 762.  
 Cazin, organische Substanzen im Mineralwasser von Bagnères 834.  
 Cecchi, geradlinige Electromagnete 190.  
 Challis, Aberration des Lichtes 118.  
 Chapelle, vgl. bei Sire.  
 Chapman, über den Salzgehalt des Meeres 829; Wilsonit 940.  
 Chautard, Einwirkung von Chlorkalk auf fette Oele u. a. 599; Pyroterebinsäure 652.  
 Chenot, Explosion von fein zertheiltem Silicium oder Silber 418.  
 Chevallier (A. d. j.), über die Mineralquellen bei Clermont 835.  
 Chevreul, Farbenharmonie 181; Zersetzung vegetabilischer Oele 580; Einfluß des Terpentinöls auf das Keimen von Pflanzen 708; über die Assimilation des Stickstoffs durch Pflanzen 705.  
 Chiozza, vgl. bei Frapolli.  
 Chlebowarow, über die Assimilation des Stickstoffs durch Pflanzen 705.  
 Church (A. H.), Bildung von Aethylamin 589; Zersetzung methylätherschwefels. Salze 598 f.; über Verbindungen aus der Benzolreihe 634; Xylol und Derivate desselben 635.  
 Ciampi, über entgegengesetzte electrische Ströme 225.  
 Claude, Prüfung des Chlorkalks 788.  
 Claudet, Photographie 183.  
 Claudet und Dubosq, Photographie 186.  
 Claus, Beiträge zur Chemie der Platinmetalle 423 ff.; Doppelcyanüre der Platinmetalle 444; über die Analyse von Platinerzen 814; Bestimmung der Platinmetalle in den Doppelcyanüren 816; Platinerze und Osmium-Iridium 905.  
 Clementi, Jodplatin 420.  
 Cloëtta, Inosit, Harnsäure, Taurin und Leucin im Lungengewebe 747.  
 Cloëz, Bildung von Salpetersäure aus atmosphärischer Luft 318; über die Assimilation des Stickstoffs durch Pflanzen 708.  
 Cocchi, vgl. bei Pacinotti.  
 Colin (G.), über Zucker im Blut und Zuckerbildung in der Leber 735.  
 Collet-Meygret und Desplaces, Elasticität und Festigkeit des Gufeisens 64.  
 Combes und Violette, über verschiedene Verfahren, schlechte Brennstoffe besser zu verwerthen 897.  
 Compter, Kieselhölzer 990.  
 Connell, Hygrometer 51.  
 Cooke (J. F.), Verbindungen von Zink und Antimon 389.  
 Cookson, Ausbringen des Bleis aus Bleiglanz 848.  
 Coquand, Kalkstein und Dolomit von Rhodéz 1016.  
 Corenwinder, Kohlensäureentwicklung in gedüngtem Boden 877.  
 van den Corput, Wurstgift 895.  
 Cramer (C.), Stibamyl 590; vergl. bei Nägeli.  
 Croft, Wilsonit 939.  
 Crookes (W.), Photographie 180.  
 Cutting, Photographie 178.

- Czermak**, Physiologie des Gesichtsinnes 162.
- Dagg**, über den Einfluß der Umdrehung der Erde auf die Pendelbewegung 76.
- Dahl**, vergl. bei Forbes (D.).
- Dahlmann** (G.), Salzsoole von Hall 840.
- Damour**, Chrysolith 930; Enklas 941; Perowskit 960.
- Dana**, Chrysolith als Hohofenschlacke 924; Pajsbergit 929; Babingtonit 930; Partschin 935; Phlogopit 949; Ytrotitanit 960f.; Pseudomorphosen von Serpentin nach Hornblende 982; Prosopit 983.
- Darby**, über die Darstellung des Jods 816.
- Darste**, Phosphorescenz des Meeres 106.
- Darlington**, Meteoreisen aus der Wüste Tarapaca in Chili 1028.
- Darlu**, Barometer 85.
- Darnis**, üb. Didot's Bleichverfahren 901.
- Dauber**, Anatas 915; Hausmannit 915; Pajsbergit, Fowlerit u. a. 928; Babingtonit 929; Honigstein 983.
- Davanne**, Photographie 174; vergl. bei Girard.
- Davidson** (R.), Furfurinverbindungen 559.
- Dean**, vergl. bei Wöhler.
- Debray**, Beryllium und Verbindungen desselben 356.
- Decher**, über Reibung und Reibungswärme 29.
- Dejean**, Theorie des Ausflusses von Flüssigkeiten 79.
- Delanoue**, Verwerthung der Sodafabrikationsrückstände 856.
- Delondre**, Veratrin 569.
- Denzler**, über eine optische Täuschung 171.
- Descharmes**, französisches Opium 727.
- Descloizeaux**, Quarz 918.
- Desplaces**, vergl. bei Collet-Meygret.
- Dessaingnes**, Methyluramin und Abkömmlinge desselben 730.
- Déville** (Ch. Sainte-Claire), spec. Gew. mehrerer Substanzen nach dem Schmelzen und raschen Erkalten 14; Classification der Mineralien 903.
- Déville** (H. Sainte-Claire), Aluminium 849, 852; Silicium 861; über die Reduction des Zinkoxyds und der Alkalien 887; über die Analyse von Messing und Bronze 810; Epidot 933.
- Dick** (A.), Darstellung von Aluminium aus Kryolith 252.
- Dickson** (R.), Photographie 186.
- Didot**, Bleichen mittelst Chlorkalk 901.
- Dieffenbach** (O.), Kämmererit 957.
- Dimsdale**, Leuchtgasbereitung 898.
- Dollfus** (A.), umgewandelter Labrador 981.
- Dollfus** (A.) und Neubauer, Schallsteine aus Nassau 1004.
- Donati**, Flimmern der Fixsterne 158.
- Dove**, Maximumthermometer 33; über die Ursache des Glanzes 172.
- Dub**, über electromagnetische Spiralanziehung 190.
- Dubois** (H.), Scheidung von Gold und Iridium 847.
- Dubois-Reymond** (E.), Galvanometer 221.
- Dubosq**, vergl. bei Claudet.
- Dubrunfaut**, über das Sehen 171; über das Aussüßen der Runkelrüben 890.
- Duchatet**, vergl. bei Köchlin.
- Dufour** (L.), Einfluß des electrischen Stroms auf die Festigkeit der Leitungsdrähte 65; über den electrischen Funken 239.
- Dufrénoy**, Diamant 904.
- Dumas**, Aluminiumfabrikation 349; über die Entglasung des Glases 369; über Zucker im Blut und Zuckerbildung in der Leber 735.
- Duncklenberg**, über den Gehalt des Harns an Phosphorsäure, phosphors. Erden u. a. 740; Bestimmung der Phosphorsäure und der phosphors. Erden im Harn 783.
- Dupré** (A. u. F.), volumetrische Bestimmung der Jodmetalle bei Gegenwart von Brom- und Chlormetallen 792.
- Duprez**, Meteorstein von Saint-Denis-Westrem in Belgien 1024.
- Durlach**, Conserviren von Holz mittelst Chlorzink 901.
- Dusart**, Phtalidin 556; neue Bildungsweise des Propylens 620; neue Derivate des Naphtalins 631.
- Eberhard**, Meteoreisen aus Thüringen 1022.
- Eckhardt**, Widerstand des Wassers gegen Schiffe 77.
- Edwards**, Photographie 186.
- Ehrenberg**, rother Regen 1029.

- Ekman, vergl. bei Svanberg (L.).  
 Elliott, Photographie 188.  
 Emsmann, über Doppelsehen 171.  
 Engelbach, Destillationsproducte des bituminösen Schiefers von Werther 899.  
 Engelhardt (A.), Einwirkung der Chlormetalle auf Jodblei 897; Einwirkung des Anilins, Chlor- und Bromanilins auf Isatin, Chlor- und Bromisatin 541.  
 Enz, Untersuchung der Chrysomela aenea 754.  
 Erdmann (C.), Asche der Mistel und des zugehörigen Apfelbaumes 727.  
 Erdmann (E. O.), über Milchzucker und Stärkezucker 671.  
 Erman (A.), erdmagnetische Bestimmungen 193.  
 Esselbach, Wellenlängen des ultravioletten Lichtes 120.  
 Ettling, Bitterspath 974; Tautoklin 974; Braunsath 974; Mesitinsath 974.  
 Exter, vergl. bei Heintz.  
 Fabre, Phosphoreszenz des Agaricus olearius 106.  
 Fabri, über electrostatische Polarität 217.  
 Faifst, über verschiedene Steinkohlen, Holz- und Torfkohlen 896.  
 Faltin, Margarit 949.  
 Faraday, zur Theorie des Magnetismus 199, 201; über electrische Versuche mit einem Telegraphendraht 220; über das physikalische Leitungsvermögen der Flüssigkeiten 236.  
 Faure, über die Darstellung des Jods 816.  
 Fehling, Brunnenwasser von Stuttgart 839.  
 Felici, über Inductionsströme durch Rotation eines Leiters um einen Magnet 261.  
 Ferstl, Mineralwasser von Rohitsch 841.  
 Fick (A.), Diffusion von Flüssigkeiten 7.  
 Fiedler, Bittersath 973.  
 Figuiet, über Zucker im Blut und Zuckerbildung in der Leber 734 ff.  
 Filhol, Bestimmung des Schwefelmetalls in Schwefelwassern 787; Gehalt des Regenwassers an Ammoniak u. a. 829; über die Mineralwasser der Pyrenäen 834.  
 Filipuzzi, Paraffin 630; Steinkohlen von Cludinco 896.  
 Fischer und Nessler, Eusynchit 964.  
 Flückiger, Templinöl 642.  
 Foetterle, Magnesit 974.  
 Fol, reducirende Wirkungen der Kohle auf nassem Wege 298.  
 Folberth, Soolquellen von Bassen 844.  
 Fontenay, vgl. bei Ruolz.  
 Forbes (D.), Granat 935; Tritomit 954.  
 Forbes (D.) und Dahll, Orthit 934; Alvit 940; Ytrotitanit (Keilhaut) 960; Euxenit 961 f.; Tyril 962; Bragit und Urdit 962.  
 Forbes (J. D.), über thermometrische Höhenmessung 87.  
 Forchhammer, über die Einwirkung des Chlornatriums auf die Bildung der Mineralien 986.  
 Fordos und Gélis, Chlorimetrie 789.  
 Forster (R. T.), Molecular-Constitution der Krystalle 12.  
 Fortier, Photographie 182.  
 Foucault, Wärmeentwicklung durch Rotations-Magnetismus 28, 261; Gyroscop 77; Leuchtkraft verschiedener Leuchtgasarten 899.  
 Frankenheim, über die Ausbildung der Krystalle 12.  
 Frankland, zur Geschichte der aus Alkoholoradicalen und Metallen bestehenden Verbindungen 576; Zinkäthyl 576; Apparat zu chemischen Einwirkungen unter hohem Druck 828.  
 Franz (R.), Diathermanität von Gasarten und gefärbten Flüssigkeiten 55.  
 Frapolli und Chiozza, Cumaramin 555.  
 Fremy, Fluor 317; über die das Platin begleitenden Metalle 422; Wurzelknollen von Dioscorea batatas 718; vgl. bei Valenciennes.  
 Frerichs und Städeler, Verbreitung des Leucins und Tyrosins im Organismus 729.  
 Fresenius, Einwirkung der Luft auf arsenige Alkalien 882; Braunsteinprobe 802; Mineralwasser von Langenschwalbach 838; Destillationsproducte von Braunkohlen des Westerwaldes 899.  
 Frezin, Ausströmung von brennbarem Gas bei Châtillon in Savoyen 1003.  
 Frick (J.), über Gasbrenner 899.  
 Froebel (C.), dem Kupferkies ähnliches Mineral 909.

- Gadolin, Krystallform einiger fulminurs. Salze 452.
- Gaedcke, Cocablätter 724.
- Galbraith, Feldspath 942; Granit vom Three-Rock-Berg bei Dublin 994.
- Garcia, Bewegungen des Kehlkopfes beim Singen 104.
- Garnier, vgl. bei Salmon.
- Gauguin, über entgegengesetzte electrische Ströme 225; electricisches Leitungsvermögen der Luft 227; über electricische Polarisation 229; Schichtung des electricischen Lichtes 241; über Inductionsströme 255; über den Durchgang electricischer Ströme durch verdünnte Luft 257.
- Gélis, vgl. bei Fördos.
- Gentele, über Farben auf Porcellan und Steingut 862.
- Genth, Tetradymit 907; dem Kupferkies ähnliches Mineral 909; Barnhardtit 910; Fahlerz 913; Allanit 933; Granat 936; Zinkspath (Herrerit) 975; Meteoriten von Tucson in Mexico 1027.
- Geoffray, Photographie 182, 183.
- Gerhardt, Phosphoroxchlorid 301; über die Constitution der Mellonverbindungen 462; über die s. g. Chloroniceinsäure 480; über die Constitution der Salicylsäure 487; über die Constitution der Glycerinverbindungen 628.
- Gericke, Chlorsilber als Löhtröhren-Reagens 818.
- Geuther, Darstellung von reinem Aetzkali 331; über die Darstellung von Bleihyperoxyd 397; über das Torbanehill-Mineral 896.
- Gianni, vgl. bei Pacinotti.
- Gilbert, vgl. bei Lawes.
- Gintl, electricische Telegraphie 227.
- Girard (A.), Identität von Hämatinsalpettersäure und Pikraminsäure 535.
- Girard (L. D.), hydraulisches Schraubenrad 82.
- Girard und Davanne, Photographie 181, 184.
- Girardin, über frisches und amerikanisches Rindfleisch und Speck 894.
- Gladstone (J. H.), Fluorescenz von Eisensalzen 133; über chemische Verwandtschaft 269; Farbe des Kupferchlorids in verschiedenen Hydratzuständen 414; Einfluß der Kohlensäure auf das Keimen der Pflanzen 703.
- Glaesford, vgl. bei Pontifex.
- Glocker, Glasquarz 917; Pikrolith 956; Bitterspath 978; über Umwandlungen von Eisenerzen 978; eigenthümlicher Zustand von Magneteisen 978; Quarzgänge als Wasserbildung 988.
- Göfsmann, Amarin und Lophin 558.
- Göfsmann und Scheven, Hypogä-säure 520.
- Göttl, Rodisforter Sauerbrunnen 841.
- Gore, über electrolytisch abgeschiedenes Antimon 882; über metallische Niederschläge und Uebersätze durch Galvanismus 852.
- Gorup-Besanez, Kreosot 652; eigenthümliche Modification des Faserstoffs 729; Sublimationsapparat 828.
- Graf (C.), Darstellung von reinem Aetzkali 331; Entdeckung des Phosphors bei Vergiftungen 781.
- Graham (Th.), Hofmann (A. W.) und Redwood, über s. g. methylated spirit 891.
- Grailich, Brechung und Reflexion des Lichtes an Zwillingsflächen optisch-einaxiger Krystalle 186; eigenthümliche Salmiakkrystalle 819.
- Greg (R. P.), Glottalit 954; Leukophan 958; Zeuxit 959; über den Ursprung der Meteorsteine 1021; Meteoriten aus der Wüste Tarapaca in Chili 1027, von Corrientes in Süd-America 1028; vgl. bei Heddle.
- le Grice, Photographie 183.
- Grimm (A.), Bitterspath 973.
- Grove, über Inductionswirkungen 245 ff.
- Grundy, Structur der Stärkemehlkörnchen 679.
- Grunert, allgemeine Sätze der Bewegungslehre 62.
- Günter, Photographie 186.
- Queymard, Vorkommen von Platin in den Alpen 905.
- Guibourt, Tabaschir 719.
- Gutberlet, über die Bildung von Sphärosiderit und Bohnerz 988; über die Zeitfolge der höheren Oxydation des Mangan- und des Eisenoxyduls 988.
- Haefely, arsens. und phosphors. Zinnoxyd 895; Darstellung von zinna. Natron 902.
- Haidinger, graphische Winkelmessung an Krystallen 14; Interferenzlinien im Glimmer 115; über die Schwingungs-

- richtung des polarisirten Lichtes 117 f.; Brechungscoefficienten des Glimmers 119, des Pennins 120; conische Refraction im Diopsid 138; Polarisationsapparate mit schwefels. Jodechinin 151; optische Eigenschaften des essigs. Cadmiumoxyds 151, des essigs. Manganoxyduls 151, des Augits 151, der Hornblende 151; Krystallform von Chlorcadmium-Chlorkalium 392; Krystallform des essigs. Cadmiumoxyds 503; Trichroismus des essigs. Manganoxyduls 503; optisches Verhalten des Tetramethylammonium-Pentajodids 540; optische Eigenschaften des Jodtellurmethyls 594; über Augit und Hornblende 925; schwefelhaltiges Bleierz 970; Structur des Meteoreisens 1021.
- Hallwachs**, über die Einwirkung von Chlor auf trockene Oxalsäure 462.
- Hansteen**, Nordlicht 196.
- Hardwich**, Photographie 183, 184.
- Harms**, Conserviren der Brechweinsteinlösung 476; Analysen der Aschen von *Aster Tripolium* u. *Chenopodium maritimum* und der zugehörigen Bodenarten 712; Trinkwasser von Oldenburg 889.
- Hart**, Analyse der Chromerze 803; Gasofen 828.
- Harting**, Lichtabsorption in Chlorophylllösungen 133; über die Assimilation des Stickstoffs durch Pflanzen 708.
- Harville und Pont**, photographische Vervielfältigung von Zeichnungen 190.
- Hauch**, Mineralwasser von Seliács 843.
- Hauer (C. v.)**, Cadmiumverbindungen 390 ff.; essigs. Magnesia 501; essigs. Cadmiumoxyd 502; Gaslampe 828; Steinkohlen von Rossitz 896; Brauneisenstein 920; Andalusit 925; Augit 926; Enstatit 928; schwefelhaltiges Bleierz 969; umgewandelte Hornblende 981; Bindemittel der Wiener Sandsteine 1006; verschiedene Kalksteine aus Oesterreich 1016.
- Houghton**, Glimmer (Margarodit) 950; Saponit 955; Serpentin 955; Granite des südöstlichen Irlands 993; Serpentinporphyr von Cornwall 999.
- Hausmann (J. F. L.)**, Formveränderungen in starren Körpern durch Molecularbewegungen 9; Krystallisation des Bleioxyds 397; Manganblende als Hohofenproduct 908.
- Hautefeuille**, Trennung von Kupfer und Zink 811.
- Haydon**, Photographie 179.
- Hayes (A. A.)**, Trinkwasser in Boston 845.
- Hedde (M. F.)**, Wollastonit 927; Edingtonit 954; Glottalit 954; Luninit 967.
- Hedde (M. F.) und Greg (R.P.)**, Pektolith 952.
- Heeren**, über Gasbrenner 899.
- Heintz**, Destillationsproducte der Stearinsäure 514; Destillationsproducte des stearins. Kalks 516; Zusammenstellung seiner Untersuchungen über die Fette 527; Einwirkung des Kali-Kalks auf Palmitinsäure 616; über Margarit und ein ihn begleitendes Mineral 949.
- Heintz**, Steinheil und Exter, Erhöhung der Temperatur bei Verbrennungsprocessen 897.
- Hellriegel**, chemische Vorgänge bei dem Keimen der ölgebenden Samen 703.
- Helmholtz**, Vergleichung der Lichtwellenlängen und Tonintervalle 122; über die Zusammensetzung der Spectralfarben 123.
- d'Hennin**, Scheidung des in Schlacken enthaltenen Goldes und Silbers von Iridium 848.
- Henry (O.)**, Nachweisung von Brom und Jod 790; Bestimmung des Arsens in Mineralwassern 804.
- Henry (O.) und Lhéritier**, Mineralwasser von Plombières 834.
- Henry (O. d. j.)**, Pankreasconcretion 748.
- Henry (T. H.)**, krystallinisches Goldamalgam 419; Trennung von Nickel und Kobalt 807.
- Herapath (W. B.)**, optische Eigenschaften des schwefels. Jodechinins 150, des Jodstrychnins 151; über Verbindungen von Jod und Strychnin 568.
- Hermann (M.)**, über den Bromkohlenwasserstoff aus der Mutterlauge der Schönebecker Saline 600.
- Hermann (R.)**, über Ilmenium, Niobium und Tantal 371; Diallag 927.
- Herpin**, Einwirkung der Kohlensäure auf den Organismus 299; über Mabra's Verfahren zum Conserviren der Milch 896.
- Herth**, über Patentdünger 879; Ein-

- fuß verschiedener Salze auf die Entwicklung der Zuckerrübe 887.  
 Hetzer, den Margarit begleitendes Mineral 960.  
 Heusser, Krystallform der Mandelsäure 481, des Aldehyd-Ammoniaks 506; Dufrenoyit und Binnit 913.  
 Hlasiwetz, über Quercitrin und Rutinsäure 698; Pblorein 700; Bestandtheile der Wurzel von *Ononis spinosa* 718; Urson 723.  
 Hilkenkamp, Einwirkung des schwefeligen Ammoniaks auf Nitrobenzol und Nitrotoluol 636.  
 Hiller, Einwirkung des Phosphors auf Chlorschwefel 301.  
 Hirt, über Reibung 29.  
 Hirst, zur Theorie des Magnetismus 203.  
 Hirzel, Wurmseedöl 655; Bestimmung der Wolframsäure 803.  
 Hochstetter (F.), Krystallform des essigs. Manganoxyduls 502.  
 Hofer (F.) über Erdbeben und Stürme 90.  
 Hofmann (A. W.), Insolinsäure 481; Terephtalsäure 661; Nilschlamm 1019; vgl. bei Cahours und bei Graham (Th.).  
 Hofmann (Raph.), schwefelhaltiges Bleierz 969.  
 Holtzmann, über die durch den electrisch-chemischen Proceß verzehrte electromotorische Kraft 228.  
 Horn, Photographie 186.  
 Horner (L.), Nilschlamm 1019.  
 Hossauer, galvanisches Verkupfern, Vergolden u. a. 851.  
 Houzeau, activer Sauerstoff 286.  
 How, Mekonsäure und Komensäure und Derivate derselben 494; unterschweflige Salze organischer Basen 571.  
 Howard (J. E.), Base in der Copalcherinde 562.  
 Hulot, galvanische Batterie mit Aluminium und Zink 222.  
 Humann, Butyl-Mercaptan und Butyl-Urethan 613.  
 Humbert, Reagens auf Proteinkörper 826.  
 Humboldt, Zodiacallicht 159.  
 Hunt (R.), Photographie 186.  
 Hunt (T. S.), über Beziehungen zwischen Zusammensetzung, spec. Gew. und Krystallform 18; über Beziehungen zwischen verschiedenen chemischen Verbindungen 266; über Auflösungen und den chemischen Proceß im Allgemeinen 268; spec. Gew. des Codeins 566, der Verbindung von Traubenzucker und Chlornatrium 672, des Steinsalzes 976; Mineralquellen von Canada 844; Ilmenit 916; Hypersthen 926; Skapolith 939; Wilsonit 939; über triklinometrische Feldspathe 943; Labrador 944; Andesin 945 f.; Bytownit 946; dem Nickel-Gymnit nahestehendes Mineral 953; Korallenkalk von Matea 1018; Magnesitfels von Bolton in Canada 1018; Meteoriten von Madoc in Canada 1024.  
 Huysen, über die Soolquellen des Westphälischen Kreidegebirges 998.  
 Ineichen, Knallgasgebläse 293.  
 Jackson (C. T.), krystallisirte Hohlensacke 924; Allophan 951; Ankerit 974.  
 Jago, über das Sehen 161.  
 Jamin, über electromagnetische Rotationen in Flüssigkeiten 260.  
 Jennings (F. M.), Feldspath 942.  
 Jenzsch, künstliche thonerdehaltige Kalksilicate 370; phosphors. Eisenoxydoxydul-Verbindungen 404; Orthoklas 943; Weissgirt 947; Chlorophanerit 957; Arragonit 972; Kalkspath 973; s. g. Melaphyr vom Hockenberge bei Nenrode in Schlesien 997; Amygdalophyr von Weissig in Sachsen 998.  
 Jobard, hydraulische Schleuder 83; willkürliche Nah- und Fernsichtigkeit 166.  
 Johnson (H. S.), Analysen von Pflanzenaschen, Bodenarten und Gewässern aus Bayern 709.  
 Johnson (J. R.), Letternmetall 851.  
 Johnson (R.), vgl. bei Calvert.  
 Johnson (S. W.), saures schleims. Amyloxyd 470; saure schleims. Alkalisalze 471.  
 Johnson (W. R.), Rotascope 77.  
 Joule, über das mechanische Aequivalent der Wärme 26.  
 Kämtz, über den Zusammenhang zwischen dem Barometerstand und der Witterung 86.  
 Kane und Sullivan, Gewinnung von Paraffin u. a. aus Torf 899.



- Karmarsch, über die Einwirkung des Kupfers und Messings auf Zinnober 416; über Paraffinkerzen 900.
- Kemper und Kraut, Mergel von Miesburg 876; Knollen in Guano 879; Viehsalz 896.
- Kenngott, Isomorphismus der Alaune mit zusammengesetzten Ammoniakten 16; Isomorphismus von Zinkoxyd und Schwefelcadmium 16; Krystallform des Strychnins 567; Acanthit 907; Nickelkies (Haarkies) 909; Plagionit 915; Hausmannit 915; über die trigonalen Trapezoëder des hexagonalen Systems und ihr Vorkommen am Quarz 918; Andalusit 924; Zirkon (Ostranit) 925; Enstatit 928; Idokras 989; Pseudophit 956; Turmalin 959; Tyrit 968; Anhydrit 970; Aluminat und Paraluminat 970; Felsöbanyt 971; Kalkspath 972; Pseudomorphose von Serpentin nach Diopsid 983; Scheererit 988.
- Kersting, Mafbestimmung der Kohlensäure mittelst Lackmus 776.
- Kessler (F.), Atomgewicht des Arsens und des Antimons 382; über den Einfluss des freien Sauerstoffs bei Reductions- und Oxydationsanalysen 762; volumetrische Bestimmung des Arsens, Antimons und Eisens 765.
- Keyser (P.), Barnhardtit 910; Allanit 933.
- Kieffer, volumetrische Bestimmung freier Schwefelsäure 788.
- Kjerulf, Augit 926; Granat 935; Glimmer 948; Bildung von Glimmer aus Feldspath 980; Untersuchung des Christiania-Silurbeckens: von Syeniten, Feldspathporphyren und Augitgesteinen 905, von Gabbro, Aphanit und Diabas 1001, Thonschiefer 1003 f., Glimmerschiefer 1004, Sandsteine 1006, Kalksteine 1017.
- Kleffel, Photographie 178.
- Kluszczynski, Pseudomorphosen 978.
- Knackfuss, über die Bereitung von Weingeist aus Lumpen 891.
- Knaufs, über hydraulische Kalke 862.
- Knochenhauer, über die inducirte Ladung der Nebenbatterie 243.
- Knop (W.), über die Constitution der organischen Verbindungen 437; Gerbsäure 496.
- Kobell, optisch - krystallographische Untersuchungen mittelst des Stauroscops 140.
- Köchlin, Duchatet und Perpigna, Leuchtgasbereitung 898.
- Kohl (E. J.), Darstellung von Bernsteinsäure aus äpfels. Kalk 466.
- Kokscharow, Materialien zur Mineralogie Russlands 903; Nephelin 941; Glimmer 947; Bleivitriol 968.
- Kopp (E.), vgl. bei Blythe.
- Kopp (H.), Bildung von Krystallen mit Kernen 11; Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gew. bei Flüssigkeiten 18; Correction von Thermometerangaben 32; Ausdehnung, spec. Gew. und Siedepunkt von Flüssigkeiten 38 ff.; Volumänderung einiger Substanzen beim Erwärmen und Schmelzen 39; Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Siedepunkt 47.
- Krantz, Meteoreisen von Toluca in Mexico 1027.
- Kraut, käuflicher saurer phosphors. Kalk 879; vgl. bei Kemper.
- Kreil, Reisebarometer 84; Erdbebenmesser 90.
- Kremers, über das relative Gewicht, das Volum und die Löslichkeit der Salzatome 17; Löslichkeit von Salzen 293; über die Volumänderung bei der Lösung von Salzen 294; schwefels. Lithion 341.
- Kuczynski, Fabrikation von Baryt. und Barytsalzen 856.
- Kühn (O. B.), Knall-silber 448.
- Kuhlmann, Krystallisation schwerlöslicher Verbindungen und Nachbildung von Mineralien 11; Erregung des Sauerstoffs durch flüchtige Oele u. a. 290; Kieselerdehydrat 867; über hydraulischen Kalk, künstliche Steinbildung und Anwendungen der löslichen Alkalisilicate 865 ff.
- Kupffer, Biegeelasticität von Metallstäben 66; Torsionselasticität 69; Alkoholometrie 604.
- Kurlbaum (C. A.), Barnhardtit 910; Granat 936.
- Laboulaye, über das mechanische Aequivalent der Wärme 30.
- Lafond, Zusammensetzung technisch verwendeter Metalllegierungen 850.
- Lamarie, über den Widerstand von Stäben gegen Biegung 63.

- Lamont, über in Bayern ausgeführte magnetische Messungen 192 f.  
 Lan, Fraidronit 996.  
 Lanaux, vgl. bei Roseleur.  
 Laneau, Prüfung von Mehl auf Mutterkorn 823.  
 Langberg, Einfluß der Sonne auf den Erdmagnetismus 192.  
 Latini, vgl. bei Viale.  
 Laugel, über die Spaltungsrichtungen der Feisarten 986.  
 Lawes, über Düngewirkung 876.  
 Lawes und Gilbert, über Düngewirkung 876.  
 Leconte, über Zucker im Blut und Zuckerbildung in der Leber 735.  
 Lefort (J.), über Antimon und Antimonverbindungen 383; Mineralwasser von Châteauneuf 835.  
 Legrand, Temperatur des mit Schnee bedeckten Bodens 59.  
 Legray, Photographie 182.  
 Legrice vgl. le Grice.  
 Lehmann (C. G.), über Zucker im Blut und Zuckerbildung in der Leber 734 ff.; Zuckerbildung aus Blutroth 737; über den Marienbader Mineralmoor 843.  
 Lehmann (W.), über Pendelbewegung und den Einfluß der Umdrehung der Erde 76.  
 Leonhard (K. C. v.), über die Krystallisirung von Schlacken 921; Schwefelausscheidung auf Bleiglanz 981.  
 Lépine, Hydrocotyle Asiatica 723.  
 Leplay, Bildung von Zucker aus Getreide mittelst Schwefelsäure 892.  
 Lesoinne, Gewinnung des Zinks 848.  
 Levöl, Probiren von gold- und zinnhaltigem Silber 813; Kupfersilberlegirung zu Münzen 850.  
 Leydolt, Quarz 917; Meteorstein von Borkut in Ungarn 1024.  
 Lhéritier, vgl. bei Henry (O.).  
 Liebe, über die Beimengungen der Zechsteinkalke und ihre Beziehungen zur Färbung derselben 1009; Zusammensetzung des Zechsteins des Fürstenthums Reufs-Gera 1011.  
 Liebig, über Kieselsäurehydrat und kiesel. Ammoniak 864; Manganoxydul 379; Zinnoxydul 394; Eisenoxydul 401; oxala. Eisenoxydul 466; Knallquecksilber 447; Fulminursäure 418; Mellonverbindungen 455; über C. Mohr's Bestimmung der Blausäure 818; über Pflanzenernährung und Düngewirkung 876; über die Absorption von Ammoniak durch Ackerboden 877.  
 Liesching, Prüfung der Orseille 828.  
 Limpricht, Verbindungen der Acetone und Aldehyde mit sauren schwefl. Alkalien 506 f.; Valeral 511; Caprylaldehyd 511; Darstellung von Chlorelayl 608; Darstellung von Leucin aus Valeral 730.  
 Limpricht und Uslar, über Propionsäure und Buttersäure 508.  
 Lindauer, über Hohofenschlacken und Beschickung der Hohöfen 850.  
 Lindner, Färben der Wolle mit Aloë-säure 902.  
 Lissajous, Demonstration der Interferenz der Schallwellen 92, der Schallschwingungen 93; Fixirung der Schwingungszahlen 95.  
 Listing, optisches Drehungsvermögen des Harnzuckers 153; vgl. bei Wicke.  
 Litton, Kalksteine des Missouri-Gebietes 1018.  
 Löwe (J.), Graphit 296; Darstellung reiner Schwefelsäure 309; Darstellung von Zimmtsäure aus Storax 481; Hippursäure und hippurs. Zinkoxyd 586.  
 Loewel, Löslichkeit und übersättigte Lösungen des kohlen. Natrons 336, der schwefel. Magnesia 345, des schwefel. Thonerde-Kalis 354, des schwefel. Chromoxyd-Kalis 376.  
 Löwig (C.), zur Geschichte der aus Alkoholoradicalen und Metallen bestehenden Verbindungen 576.  
 Löwig (R.), Stibäthylumverbindungen 582.  
 Longet, über die Nachweisung von Zucker in Blut 736.  
 Lubbock, Formel für die Spannkraft der Dämpfe 51.  
 Luca, über das Vorkommen des Jods in Regenwasser 316; Salpetersäurebildung durch ozonisirte Luft 318; vgl. bei Berthelot.  
 Luck, volumetrische Bestimmung des Eisens 804.  
 Ludwig (H.), über die Eintheilung der Metalle in leichte und schwere 819; Kieselerdehydrat und Löslichkeit desselben 865; über die verschiedenen Gummiarten 679; die Einwirkung verdünnter Säuren auf einige Bitterstoffe

- 699; Speichelstein 742; Spiegelmetall 861; französisches Kronglas 861; galvanische Thonzellen 862; Zusammensetzung von Mergeln, Letten und Lehmen 872; über die Bereitung von Weingeist aus Lumpen 891.
- Luna, technische Verwendung der schwefels. Magnesia statt freier Schwefelsäure 853.
- Mabru, Conserviren der Milch 896.
- Macpherson, Photolithographie 189.
- Märtens, Bildung des Kalktuffs 992.
- Magnes-Lahens, Vorkommen von Aldehyd in Wein und Essig 506; Einwirkung von Aldehyd auf alkalische Kupferoxydlösung 820.
- Magnus, hydraulische Untersuchungen 2; Idokras 937.
- Magrini, Einwirkung des electrischen Lichtbogens auf Terpentinöl 288.
- Mahmoud, erdmagnetische Untersuchungen 193 f.
- Mailho, Prüfung von Oelen 822.
- Malaguti, Einwirkung des Perchloräthers auf die Salze organischer Säuren 806.
- Mallet (J. W.), Krystallisation des Platins nach dem Schmelzen 420; Idokras 938; über Pyrorotin und Scleretinit 984.
- Mansell, Photographie 179.
- Marbach, optische Eigenschaften einiger Krystalle des regulären Systems 141.
- Marchand (E.) und Ménard, Vorkommen von Aldehyd in Essig 505.
- von der Marck, Gesteine der oberen westphälischen Kreidebildungen 1006.
- Margueritte, Verhalten der Chromsäure gegenüber anderen Säuren 874; Fabrikation der Schwefelsäure 852, des schwefels. Natrons und der Soda 853 f.
- Marianini, variirender Springbrunnen 83; subjective Farben 172; Absorption der Electricität durch befeuchtete Oberflächen 218.
- Marignac, krystallographisch-chemische Untersuchungen 16: über Jod 317, zweifach-schwefels. Kali 834, unterschweifels. Baryt 841 f., Chlorbaryum 842, überchlors. Baryt 842, unterschweifigs. Strontian 842; gewässerte kohlens. Magnesia 844, schwefels. Magnesia 845, schwefels. Ceroxydul 847, Lanthanverbindungen 848, Didymverbindungen 849, Verbindungen von Molybdänsäure und Ammoniak 874, unterschweifels. Manganoxydul 880, schwefels. Manganoxydul 880 f., schwefels. Zinkoxyd 889, chlors. Bleioxyd 898, Verbindungen der Ueberchlorsäure mit Bleioxyd 898, Chlorkobalt 408, schwefels. Kobaltoxydul und schwefels. Kobaltoxydul-Ammoniak 409, Chlornickel 411, schwefels. Nickeloxydul 411 f., schwefels. Nickeloxydul-Ammoniak 418, Kupferchlorid 418, basisch-salpeters. Quecksilberoxyd 416, chlors. Silberoxyd 419, Goldchlorid-Chlornatrium 420, Platinchlorid-Chlornatrium 421, Iridiumsesquichlorid-Chlornatrium 433, zweifach-oxals. Kali 462, neutrales weins. Kali 472, Salicylsäure und salicyls. Salze 484, essigs. Eisenoxydul 502, essigs. Manganoxydul 503, ätherschwefels. Kali 608, Azobenzid 642, salpeters. Harnstoff 729, Cantharidin 755.
- Marquart, über die Darstellung von Bernsteinsäure aus äpfels. Kalk 467.
- Martens, Photographie 182; über die verbreiteteren Farbstoffe der Pflanzen 657.
- Martius (W.), Mergel von der Motzinger Au 874; Biersasche 892.
- Marx (C.), über die Bildung von Alkohol aus ölbildendem Gas 604; über Gasbrenner 899.
- Maschke, Grundeisbildung 59; Kiesel-erdehydrat 365.
- Maskelyne, chinesischer Pflanzentalg 519.
- Masson (A.), Schwingungen der Luft in conischen Pfeifen 99; über das electrische Licht 107; über entgegengesetzte electrische Ströme 225; über das electrische Leitungsvermögen der Flüssigkeiten 237; Zersetzung von Flüssigkeiten durch electrische Funken 238; über Inductions-Electricität 255.
- Matteucci, Leitungsvermögen des Wismuths für Electricität u. Wärme 54; thermoelectrisches Verhalten des krystallisirten Wismuths 243.
- Matthiessen, Reduction der Metalle der alkalischen Erden 820 ff.
- Matthieu-Plessy, vgl. Plessy.

- Maury, Anomalien im Luftdruck an den Anden 86.  
 Mayall, Photographie 182.  
 Mayer (A.), Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure 776.  
 Mayer (W.), Jalappaharze 692; Verbrennung organischer Körper mittelst chroms. Bleioxyds und sauren chroms. Kali's 771.  
 Mayer (?), vgl. bei Beaumont.  
 Mehner, Wasser des kaspischen Meeres 880.  
 Meidel, Sandstein von Drammen 1006.  
 Meissel (E.), über den senkrechten Ausfluß von Wasser 79.  
 Melsens, über Darstellung von Zucker und Weingeist aus cellulosehaltigen Substanzen 892; Fabrikation fetter Säuren 901.  
 Ménabréa, Fortpflanzung der Wärme in festen Körpern 52.  
 Ménard, vgl. bei Marchand (E.).  
 Merck (G.), Veratrin 568; Explosion von Nitroglycerin 626.  
 Merck (W.), Stibäthylverbindungen 579.  
 Meyer (E.), Verbindung von Schwefelcyan und Elayl 609.  
 Meyer (H.), Hof um Kerzenflammen u. a. 160; über die sphärische Abweichung des menschlichen Auges 161; Beugungserscheinungen im menschlichen Auge 161; subjective Farben 172.  
 Meyer (R.), Hohofenschlacken 850.  
 Miller (W. H.), Ytrotitanit 961.  
 Missaghi, vgl. bei Selmi.  
 Mitscherlich (E.), Krystallform und verschiedene Zustände des Phosphors 800, des Selens 814; Krystallform des Jods 816; Entdeckung des Phosphors bei Vergiftungen 779.  
 Mohr (C.), volumetrische Bestimmung der Blausäure und der Cyanalkalimetalle 817; über die Analyse der Cyanverbindungen 817.  
 Mohr (F.), über die Einwirkung der Luft auf arsenige Alkalien 882; über Oxydations- und Reductionsanalysen 769; Bestimmung von Brom neben Chlor 790; Bestimmung des Kupfers 809.  
 Moitessier, Photographie 187.  
 Moleschott, mikrochemische Reaction auf Cholesterin 825.  
 Du Moncel, Barometer 84; Funken der Inductionsmaschine 289; über Inductionströme 256.  
 Montigny, Dispersion des Lichtes in der Atmosphäre 154; Flimmern der Fixsterne 167.  
 Moore (W.), Föthalharn 745.  
 Morel-Fatio und Verdeil, Conserviren von Nahrungsmitteln 895.  
 Morfit, Gammii Mezgnit 680; columbischer Guano 879 f.  
 Moride, desoxydirende Wirkungen der Kohle auf nassem Wege 297.  
 Moritz, Wasser des kaspischen Meeres 830.  
 Morren, neue thermoëlectrische Kette 243.  
 Mossotti, Flimmern der Fixsterne 159.  
 Muck, über die Darstellung von Bleihyperoxyd 397; über die Bereitung des Calomels auf nassem Wege 417.  
 Müller (Alb.), Pseudomorphosen 977; über die Entstehung der Eisen- und Manganerze im Jura 988.  
 Müller (Alex.), Darstellung des Lithions aus Lithionglimmer 840; Colorimeter 768; Wirkung verschiedener Düngemittel auf die Vegetation der Gerste 882.  
 Müller (D.), Darstellung von Sauerstoff 286.  
 Müller (G.), Mineralwasser von Weinheim 840.  
 Müller (Hugo), Darstellung des Lithions aus Triphyllin 340.  
 Müller (J.), Pleochroismus des schwefels. Kobaltoxydul-Ammoniaks 152.  
 Müller (?), Pseudomorphosen 978.  
 Mulder, über Patentdünger 879.  
 Nägeli und Cramer (C.), über Pflanzenschleime 680.  
 Napier u. Rankine, Luftexpansionsmaschine 30.  
 Naumann (C. F.), über die Tetartoëdrie im regulären Systeme 13; über die rhombotype Hemiëdrie des quadratischen Systems 14; Quarz 919; Har- motom 954.  
 Negretti, Photographie 182.  
 Negretti u. Zambra, Maximumthermometer 83.  
 Nessler, vgl. bei Fischer.  
 Neubauer, Catechu und Säuren desselben 496; über den Ammoniakgehalt des normalen Harns 740; Bestimmung des Ammoniaks im Harn 798; vgl. bei Dollfus (A.).

- Newton (A. V.), Luftexpansionsmaschine 81.  
 Newton (?), Photographie 183.  
 Nicholson (E. C.) und Price (D. S.), Zusammensetzung von Eisenerzen 849; Einfluß der heißen Gebläseluft auf den Phosphorgehalt des Roheisens 849.  
 Nicklès (J.), Isomorphismus homologer Verbindungen 16; Bildung von Vivianit 404; Nierenstein eines Ochsen 743.  
 Nièpce de Saint-Victor, photographische Gravirung 187 f.  
 Noble, Azobenzol und Benzidin 546.  
 Nöggerath, Gediegen-Blei 906; natürliche Bleiglätte 916; schwefelhaltiges Bleierz 970.  
 Nöllner, Chlorimetrie 788.  
 Nörrenberg, Polarisationsapparate mit schwefels. Jodchinin 151; optische Eigenschaften des Magnesium- und des Baryum-Platincyankürs 151.  
 Nordenskiöld, Graphit 904; Chondroit 957.  
 Norris, Photographie 182.  
 Northcote, Salzsäuren von Worcester-shire 888; über die Wirkung des Salzes auf die Pflanzenentwicklung 880.  
 Norton (W. A.), über die Schwankungen in der magnetischen Declination und Intensität 192.  
 Nutzinger, molybdän-phosphors. Ammoniak 874; Asche von Calluna vulgaris 722.  
 Odling, über die Constitution der organischen Verbindungen 437.  
 Oppel, Tonbildung durch Reflexion an Gittern 91.  
 Osann (G.), über Fluorescenz 131; über electrolytischen Sauerstoff 289; active Modification des Wasserstoffs 293; Einwirkung des Lichts auf Eisenchlorid 406; Filtrirgestell und pneumatische Wanne 828.  
 Osnaghi, Mineralwasser von Galdhof 842.  
 Oswald, Disthen 924.  
 Otto (J.), Manganoxidoxydulhydrat 879; Brausepulver 475; Sublimation des Naphtalins 681.  
 Overbeck, Eiter 742.  
 Owen (H.), Photographie 180.  
 Pacinotti, Gianni u. Cocchi, Stofs des Wassers gegen ebene Flächen 4.  
 Parès, Luftspiegelung 160.  
 Pasteur, Amylalkohol 616.  
 Pauli (A.), Gasabsorption 279.  
 Pavy, über die Metamorphose des Zuckers im Blut 737.  
 Payen, Löslichkeit des kohlens. Natrons 886; Weingeistfabrikation aus Runkelrüben 891; über Fischfleisch 893.  
 Payerne, über die im Meerwasser absorbirte Luft 829.  
 Péan de Saint-Gilles, neue Modification des Eisenoxydhydrats 401.  
 Pebal, Anwendung des Leuchtgases in Laboratorien 828.  
 Péchiney-Raugot, Gewinnung der Borsäure 852.  
 Peligot, Seinenwasser 831.  
 Pelouze, über die Entglasung des Glases 867; Zerlegung der Oele durch die mit ihnen in den Samenkörnern vorkommenden Substanzen 528; Verseifung der Fette durch Seifen 580.  
 Penny, über die Darstellung des Jods 816; über das s. g. Plate-sulphate of Potash 832.  
 Perpigna, vgl. bei Köchlin.  
 Pettenkofer, über die Fabrikation von Weingeist aus Holz 891.  
 Petzholdt (A.), über die Assimilation des Stickstoffs durch Pflanzen 705.  
 Peyrone, Einwirkung von Salpetersäure auf das s. g. Magnus'sche Salz 421.  
 Pfütz, Hohofenschlacken 922.  
 Phillips (E.), Widerstandsfähigkeit elastischer Balken bei bewegter Traglast 75.  
 Pick, über barometrische Höhenmessung 85.  
 Pierre (J.), Untersuchung verschiedener Weizenarten 882; über verschiedene Futterarten und den Nahrungswert derselben 888.  
 Pimentel und Bouis, Mafurra-Talg 520.  
 Piria, Darstellung wasserfreier Schwefelsäure 808; Salicylsäure 485; Anilinsäure 488; Verhalten des oxala. Anilins beim Erhitzen 540; Populin 687; Bestimmung des Kohlenstoffs in organisch-sauren Salzen 772; Branchit 984.  
 Pisani, über die s. g. Chloroniceinsäure 480; Wasser des Bosporus 830.  
 Pitschke, über das Benzol im Steinkohlengas 897.

- Plana, über Rotationsmagnetismus 260.  
 Plantamour (E.), über barometrische Höhenmessung 85.  
 Plateau, Erzeugung von Farbenringen in Flüssigkeiten 116.  
 Plattner, über die Ursachen des Silberverlustes bei der Röstung von Silbererzen 846; Korallenerz 908.  
 Plessy, Kieselerdehydrat 567; Antimonsinnober 383.  
 Plücker, über das Wesen der Coërcitivkraft 195 f.; Einwirkung des Magnetismus auf die Krystallaxen 214.  
 Poey, über die Ursache von Erdbeben 90; über besondere Blitze 221.  
 Poggendorff, über entgegengesetzte electriche Ströme 226; Funken der Inductionsmaschine 240; über Inductionsapparate und deren Wirkungen 244 ff.; über die Wärmewirkung der Inductionsfunkens 259; über die Wärmeentwicklung durch Rotationsmagnetismus 262.  
 Poggiale, über Zucker im Blut und Zuckerbildung in der Leber 735; Seinswasser 832.  
 Pohl, Brunnenwasser von Wien 842.  
 Polson, Zusammensetzung verschiedener Nahrungsmittel 889.  
 Pont, vgl. bei Harville.  
 du Ponteil, Wasser von einem heißen See auf Neuseeland 881.  
 Pontifex und Glafsford, Reinigung des Hartbleis 848.  
 Potter, Interferenz des Lichtes bei Brennlinien 115.  
 Pouillet, Bestimmung der Höhe der Wolken 88.  
 Powell, über die strahlende Wärme 24.  
 Pratt, über die Ablenkung des Loths durch Gebirge 88, 84.  
 Price (D. S.), vgl. bei Nicholson.  
 Puccetti, Caffein 567.  
 Puddington, Nepaulit 975.  
 Pugh, Identität von Hämatinsalpetersäure und Pikraminsäure 584.  
 Puschl, Einwirkung der Licht- und Wärmewellen auf die Massetheilchen 25.  
 Rabourdin, Weingeist aus Queckenwurzeln 891.  
 Radtkofer, Chlorsinkjodlösung als Reagens auf Zellstoff 821.  
 Ragsky, Jaulingit 984.  
 Ramdohr, Chloroform 600.  
 Rammelsberg, kristallographische Chemie 15; kristallographisch-chemische Untersuchungen über borsa. Salze 299, schweflige. Natron 337, Chlormagnesiumkalium 344, schweflige. Magnesia - Ammoniak 344, unterschweflige. Magnesia 345, unterschweflige. Magnesia - Kali 345, 2f.-wolframs. Natron 372, 6f.-chroms. Ammoniak 376, chroms. Kalk-Kali 376, Manganchlorür und Doppelsalze desselben mit Chlorammonium 381, Doppelsalze von Chlorsink mit Chlorkalium und Chlorammonium 389, schwefels. Cadmiumoxyd 390, schwefels. Cadmiumoxyd - Ammoniak 391, Chlorkadmium-Chlorkalium 392, Chlorkadmium - Chlorbaryum 393, sinns. Natron 395, Doppelsalze von Zinnchlorür und von Zinnchlorid mit Chlorkalium 396, Doppelsalze von Kupferchlorid mit Chlorkalium und Chlorammonium 415, oxala. Verbindungen 468, bernsteins. Natron 467, weins. Salze 472, 474, pyroweins. Salze 478, essigs. Bleioxyd - Natron und essigs. Kupferoxyd-Kali 508, Aldehyd-Ammoniak 506; Mejonit 939; Kupferpecherz 958.  
 Ramon de la Sagra, über Bioloinsäure 492.  
 Ramsay, Photolithographie 189.  
 Rankine, Formeln für die Spannkraft der Dämpfe 51; Princip der isorrhopischen Axen 62; vgl. bei Napier.  
 vom Rath, quecksilberhaltiges Fahlerz 912; Hypersthen und Diallag 927; Hornblende 930; Labrador 944; Sausurit 945; Apatit 966; Grünsteine aus Schlesien 999.  
 Ratti, über electrostatische Polarität 217.  
 Reade, Photographie 186.  
 Redwood, vgl. bei Graham (Th.).  
 Regnauld (J.), Messung electromotorischer Kräfte 228.  
 Regnault, spec. Wärme verschiedener Körper 31.  
 Reichardt (E.), über die Bestandtheile der Chinarinden 720; über die Bestimmungen bei der indirecten chemischen

- Analyse 767; Mineralwasser von Ronneburg 841.
- Reindel, Ferrocyan-Doppelsalze 438; Blutlaugensalzfabrikation 860.
- Reinsch, dynamisches System der Chemie 266; Verbrennung von Weingeistdampf an glühendem Kupfer 292; Stärkmehl 679; Wurzel von Petasites vulgaris 718; Farbstoff von Melolontha vulgaris 754.
- Reischauer, vgl. bei Vogel (A. d. j.).
- Reithner, über die Färbung der Manganoxydulsalze 380; Asche der Stechpalmen-Blätter 723; Blüthen von Colchicum autumnale 724.
- Renou, Bestimmung der Lufttemperatur 58.
- Reslhuber, über die Temperatur von Quellen 60.
- Reynoso, über wechselseitige Zersetzung von Salzen und die Einwirkung von Traubenzucker und essigs. Salzen auf Kupferoxydlösungen 271; über die chemische Wirkung des Wassers in der Hitze 301.
- Richter (R.), Trennung von Eisenoxyd und Thonerde 804; Hohofenschlacken 922; Epidot 932; Idokras 937.
- Richter (Th.), eigenthümliches Zersetzungsproduct des Bleiglanzes 981.
- Riegel, Darstellung von reinem Aetzkali 331, von reinem kohlen. Kali 832; Prüfung der Milch 824.
- Riefs, Sinuselectrometer 221; über den Durchgang electricischer Ströme durch verdünnte Luft 258.
- Rio de la Loza, Pipitzahöinsäure 492.
- Ritter (H.), Phosphoroxybromid 301; Acetylverbindungen 503.
- Ritthausen, Untersuchung verschiedener Gerstenarten 882; über den Einfluss von Düngemitteln auf die Vegetation des Klee's 883; über die Zusammensetzung des rothen und des schwedischen Klee's in verschiedenen Vegetationsperioden 885; Veränderung des Kleeheu's durch Regenwasser 886; Einfluss des Abblattens der Runkelrüben 887; über die als Futtermittel angewendeten Rückstände der Branntwein- und Bierproduction 890.
- de la Rive, über die chemische Wirkung, welche die Erzeugung gespannter Electricität in einem Volta'schen Paare begleitet 224.
- Rivot, über die Untersuchung von Ackererden u. a. 800; Ammiolith 965; natürlich vorkommendes Glaubersalz 972; Meteorereisen aus dem Dép. du Var 1024.
- Robin (E.), neues chemisches Gesetz 266; Hämatoidin 738.
- Robin et, Weingeist aus Feigen 891.
- Rochleder, über die Oxyde  $R_2O$ , 331; Chrysophansäure 493; Trockenapparat 828.
- Roger, Theorie der Farben 181.
- Rogers (W. B.), über das Sehen mit zwei Augen 166.
- Rollmann, Farben gekühlter Gläser ohne Polarisationsapparat 150.
- Rood, optische Eigenschaften einiger fulminura. Salze 450.
- Roscoe, über das Verhalten des Chlors bei der Absorption in Wasser 284; vgl. bei Bunsen.
- Rose (G.), natürlich vorkommendes Bromsilber 977; Schaumkalk 981; Phonolith von Kostenblatt in Böhmen 998.
- Rose (H.), über die Zersetzung unlöslicher Salze durch die Lösungen löslicher 273 ff.; über die Bestimmung der Stärke der basischen Eigenschaften der Oxyde 828 ff.; Darstellung von Aluminium aus Kryolith 350; über die Formel der Beryllerde 361; über die weisse Farbe der Eisenoxydalaune und die braune ihrer wässerigen Lösungen 404; Scheidung alkalischer Erden 801; Kryolith 976.
- Roseleur und Boucher, galvanisches Verzinzen 852.
- Roseleur und Lanaux, galvanisches Platiniren 852.
- Rofs (J.), Photographie 182.
- Roth (J.), Darstellung von gewässertem kohlen. Kalk 342; Fabrikation von Salmiak aus Gaswasser 857; Umwandlung von Andalusit zu Glimmer und Diathen 980; veränderte Kreide vom Divisberge bei Belfast 1017.
- Roux, französisches Opium 727.
- Rowney, Einwirkung von Ammoniak auf Oele und Fette 531; schottischer Anthracit 896; Indisch-Roth 925; Hypoxanthit (Terra de Sienna) 951.
- Rozet, Temperatur des Bodens mit und ohne Schneedecke 58.
- Ruolz und Fontenay, Legirung aus Kupfer, Nickel und Silber 851.

- Sabine, Veränderungen der magnetischen Declination am Cap der guten Hoffnung 192.
- Saemann, Brongniardit 918; Gyrolith 953; Eukolit 961.
- Saint-Gilles, vgl. Péan de Saint-Gilles.
- Saint-Venant, Betrachtungen über Molecularkräfte 60; Biegung von Prismen 66; Torsion von Prismen 71.
- Salm-Horstmar, grüner Farbstoff von Infusorien (Algen) 134, 728; optisches Verhalten der Chlorophylllösung 134; über die zur Fruchtbildung des Winter-Weizens, der Sommer-Gerste und des Sommer-Rapses nothwendigen unorganischen Stoffe 881.
- Salmon und Garnier, photographische Gravirung 189.
- Sandberger (F.), Umwandlung von Disthen in Pyrophyllit 979.
- Sandberger (G.), Messung von Krystallwinkeln mit dem geognostischen Compas 14.
- Sartorius (F.), über die Bereitung des Calomels auf nassem Wege 417.
- Sartorius von Waltershausen, Dufrenoyit, Arsenomelan und Skleroklas 913; Federerz 915; Hyalophan 946; Baryto-Cölestin 970; Dolomit des Binnen-Thals in Wallis 1016.
- Savi, Branchit 984.
- Saxild, Sandstein von Krogkleven 1006.
- Scacchi, über das Vorkommen hemi-ädrischer Formen 14.
- Schabus, Krystallformen der Platindoppelsalze der Aethylamine 539 f., des Tetramethylammonium-Pentajodids 540.
- Schafarik, Cyanverbindungen des Platins 439.
- Scharling, Aethal 615.
- Scheerer, über den polymeren Isomorphismus 904; Magneteisen als Ofenproduct 916; Hohofenschlacken 921; Hornblende 930; Epidot 931 f.; Idokras 936; Feldspath 943; Astrophyllit 951.
- Scheffler, über Bewegungserscheinungen an rotirenden Körpern 76.
- Scheibler, Einwirkung von Jodamyl auf Antimonkalium 589; Bestimmung des Stickstoffs im Guano u. a. 798; Analyse von Mergel 800.
- Scherfel, Schmekser Mineralwasser 843.
- Scheven, künstliche Düngerarten 879; Asche von Mals, Trebern u. a. 890; vgl. bei Gößmann.
- Schiefferdecker, Ozongehalt der Luft 291.
- Schiel, Chelerythrin o. Sanguinarin 666; Stickstoffbestimmung 795.
- Schill, Bohnerz 921; Angit 926; Granat 935; Lencit 941.
- Schischkoff, Knallsilber 448; Isocyanursäure 452.
- Schleiden, vgl. bei Schmid (E. E.).
- Schlofsberger, über den Einfluß des Stagnirens der Milch in den Drüsen auf die saure Reaction derselben 740; zur Kenntniß des Fötalebens 748; Ichthyosismasse 752.
- Schmid (E. E.), Harnstoffgehalt des diabetischen Harns 741.
- Schmid (E. E.) und Schleiden, Kieselhölzer 990.
- Schmid (W.), Mangostin 725.
- Schmidt (C.), brennbares Gas von der Halbinsel Apcheron 1008.
- Schnaafs, Photographie 178, 187; Verbindung von Jodsilber und salpeters. Silberoxyd 419.
- Schneider (J.), über Phosphorescenz 106.
- Schneider (R.), über das Verhalten des geschmolzenen Wismuths beim Erstarren 884; Wismuthchlorür 884; Selenwismuth und selenbasisches Chlorwismuth 885 f.; krystallinisches Einfach-Schwefelzinn 896; schwefelbasisches Quecksilberchlorid 416.
- Schnetzler, Phosphorescenz von *Lamprolys noctiluca* 106.
- Schönbein, über Contactwirkungen 267; Ozon 287, 291; Einwirkung des Wasserstoffschwefels auf Indigo und Lackmus 818; über die grünen oxala. Eisenoxydverbindungen 406.
- Schönfeld, Gasabsorption 279; Hydrat der schwefligen Säure 808.
- Schröder (F. H.), Beziehungen zwischen Zusammensetzung, spec. Gew. und Krystallform bei den rhomboëdrischen kohlen. Salzen 17; Datolith 959.
- Schröder (H.), über die Entstehung der Erdbeben 89; Destillationsproducte des bituminösen Schiefers von Bruchsal 900.
- Schulze (F.), Cellulose 1019.
- Schunck (E.), über



- Indigoblan's 659; Farbstoffe der Krappwurz (Zersetzungsproducte des Rubians) 665.
- Schwarzenberg (Ph.), über die alkalische Reaction des kohlen. Baryts 841; Kobaltverbindungen 406; Trennung von Nickel und Eisen 806; Schwefelkies 908.
- Schweitzer (A.), Conserviren von Holz mittelst Chlorzink 901.
- Schweizer (E.), Verhalten des chroma. Kalis zu schwächeren Säuren 375; vulkanische Asche des Guntur auf Java 1002.
- Secchi, über das electrische Licht 108; Einfluß der Sonne auf die Magnetnadel 191.
- Secretan, Maximumthermometer 83.
- Seguin, Dampfmaschine 52; Einfluß der Temperatur auf die Festigkeit von Metallen 64.
- Sella, Quarz 919.
- Selmi, Jodquecksilber 417.
- Selmi und Missaghi, weicher Schwefel 302; s. g. sardinischer Guano 879.
- Senarmont, isochromatische Curven in doppelbrechenden Krystallen 148.
- Sendtner, über die Beziehungen zwischen dem Vorkommen von Pflanzen und den Bodenverhältnissen 709.
- Shadbolt, Photographie 179.
- Shepard (C. U.), Marcyllit 976.
- Siemens (W.), Dampfmaschine 52.
- Silliman d. j., Phlogopit 949.
- Sinsteden, verbesserter Inductionsapparat 245 ff.
- Sire, über Rotationerscheinungen 76.
- Sire, Brun und Chapelle, Lichtbilder auf Wachsleinwand 185.
- Slater (J. W.), Einwirkung des unterschwefl. Natrons auf Metallsalze u. a. 806; Einäschern organischer Substanzen 817; Prüfung des gelben Blutlaugensalzes 818.
- Smith (J. D.), Prüfung von Knochenasche u. a. 786.
- Smith (J. L.), Zinkblende 908; Kupferkies 909; Brauneisenstein 920; Bleigelb 963; Descloizit ? 964; Mimetesit 965; Pyromorphit 966; Weißbleierz 972; Kalkspath 973; Malachit 975; Kupferlasur 975; Flusspath 976; über den Ursprung der Meteorsteine 1021; Meteorreisen von Tazewell-County in Tennessee 1024, von Campbell-County in Tennessee 1026, von Coahuila in Mexico 1027, von Chihuahua in Mexico 1027, von Tucson (Sonora) in Mexico 1027.
- Smith (R.), neues Silbermineral 953.
- Sobrero, s. g. sardinischer Guano 879.
- Söchting, über Einschlüsse und Verwachsungen von Mineralien 904.
- Soleil, doppelbrechendes Prisma mit vier Bildern 146; Distanzmesser 147; Bergkrystallplatten auf den Parallelismus der Flächen mit der optischen Axe zu prüfen 147; Circularpolarisationsapparat mit Glimmerblättchen 152.
- Somoff, über Umdrehungsbewegung 76.
- Sonnenschein, Verbindung von Schwefelcyan und Elayl 609.
- Sorel, Cement aus basischem Chlorzink 869.
- Soret, über thermometrische Höhenmessung 87; über eine Erscheinung beim Sehen mit zwei Augen 170; über entgegengesetzte electrische Ströme 225; über Electrolyse und das electrolytische Gesetz 231.
- Spiller, Photographie 180.
- Splitgerber, über die Färbung des Glases durch alkalische Schwefelmetalle 370.
- Städeler, vgl. bei Frerichs.
- Stamm (C.), Bohnerz 920.
- Stein (W.), über Bleiweiß 860; Bleizuckerfabrikation 860; Melasse 890; Darstellung von absolutem Alkohol 891; über Talgschmelzen ohne Geruch 900.
- Steinheil, vgl. bei Heintz.
- Stellwag, Accommodationsfehler des Auges 165.
- Stenhouse, über platinirte Kohle 298; Berberin in einer gelben Rinde von Abeocounta 568; Piperin in der s. g. Cubeba Clusii 568; Zimmtblätter-Oel von Ceylon 654.
- Stieren, öliges Secret der Zibethmaus 754.
- Stockar-Escher, Epidot 931.
- Stocker, Gediegen-Aluminium 906.
- Stokes, über strahlende Wärme 24; über die Fluorescenz von Cyanplatin-kalium 182; Achromatismus der Fernröhre 135.
- Strehlke, Schwingungen elastischer Scheiben 75.
- Streng (A.), volumetrische Bestimmung des Eisens 763, des Antimons 764; über Kerl's Kupferprobe 809.

- meyer (A.), Darstellung von salp. Kali 884; salp. Kobalt-  
 d-Kali 409; Trennung des Kobalts  
 von anderen Metallen 808.  
 Ekmann, über die Zersetzung der  
 silicatischen Silicate durch Kohlensäure  
 und die Löslichkeit der Kieselerde  
 in Kuhmilch 739; Mergel von Melle  
 bei Iburg 874.  
 Ve (H.), Brauneisenstein 920; Vi-  
 nit 967; Eisenlasur 968.  
 Ier, Diopsid 926.  
 Ivan, vgl. bei Kane.  
 on, Photographie 182, 188, 184.  
 rberg (L.) und Bergstrand,  
 urfurinsalze 560.  
 rberg (L.) und Ekman, Einwir-  
 ung von Salpetersäure auf Terpentinsäure  
 650.  
 man, Flussspath 976.  
 sinari, Nitrosalicylsäure 487.  
 penot, Photographie 182, 185.  
 Ier (J. W.), Kryolith 976.  
 lor (W. J.), dem Kupferkies ähn-  
 liches Mineral 909; Barnhardt 910;  
 ablerz 913; Granat 936.  
 stud de Beauregard, Photo-  
 chromie 185.  
 inard (L. J. u. P.), katalytische  
 Zersetzungen 267.  
 elau, über den in Alaunlösung  
 durch Ammoniak bewirkten Nieder-  
 schlag 858; Asche von Calluna vulga-  
 ris 722; Asche des Mutterkorns 728.  
 omson (R. D.), atmosphärische Luft  
 bei Cholera 818; über die in London  
 zum Verbrauch kommenden Wasser  
 86.  
 omson (W.), über die Ausdehnung  
 des Wassers beim Abkühlen 24; me-  
 chanische Theorie der Wärme 24;  
 Michte des Lichtäthers 111; zur Theo-  
 rie des Magnetismus 202, 204; über  
 die electrostatische Capacität einer  
 Leidner Flasche 220.  
 lghman, Zersetzung der Fette mittelst  
 Wasserdampf 527.  
 pp, Bestimmung der Alkalien in Si-  
 licaten 799; Prüfung der Blausäure  
 817.  
 isier, über wechselseitige Zersetzung  
 von Salzen und die Einwirkung von  
 Salzen auf Aluminium 772; Beseiti-  
 gung der sauren Dämpfe bei der Soda-  
 fabriktion 852.  
 Tissier (Ch. u. A.), Aluminiumberei-  
 tung 858.  
 Tobler, Löslichkeit von schwefels.  
 Salzen und Doppelsalzen 809; Kupfer-  
 wismutherz 911; Stypticit und Kupfer-  
 vitriol 971.  
 Tod, Untersuchung von Galläpfeln 902.  
 Toel, cystinhaltiger Harn 741.  
 Townshend, Photographie 188.  
 Tyndall, sphäroidaler Zustand von  
 Flüssigkeiten 4; Wärmeleitung in Gyps  
 55; zur Theorie des Magnetismus 200,  
 204; über die Natur der Kraft, durch  
 welche Körper von Magnetpolen zu-  
 rückgestoßen werden 205; Polymagnet  
 212; Induction durch gespannte Elec-  
 tricität 244.  
 Uricoechea, Zusammensetzung alter  
 Götzenbilder aus Neu-Granada 851.  
 Uslar, metallisches Wolfram und Mo-  
 lybdän 872 f.; vgl. bei Limpricht.  
 Valenciennes und Fremy, über das  
 Muskelfleisch verschiedener Thiere 745.  
 Verdeil, grüner Farbstoff in den Ar-  
 tischocken 658; vgl. bei Morel-  
 Fatio.  
 Verdet, Circularpolarisation durch Mag-  
 netismus 216.  
 Viale und Latini, Nachweisung von  
 Jod 791.  
 Viard, Wärmeentwicklung durch Ro-  
 tationsbewegung 29; Bestimmung der  
 Lufttemperatur 58.  
 Vicat, hydraulischer Mörtel 862.  
 Vielguth, Nymphenburger Porcellan  
 und Kapselmasse 862.  
 Ville, über die Assimilation des Stick-  
 stoffs durch Pflanzen 708; Bestim-  
 mung des Stickstoffs in salpeters. Sal-  
 zen 795; Gasentwickelungsapparat 828.  
 Villeneuve, Beziehungen zwischen  
 Luftströmungen u. Erdmagnetismus 91.  
 Vincent (A. J. H.), mathematische  
 Theorie der Tonleiter und der Ac-  
 corde 96.  
 Violette, vgl. bei Combes.  
 Vives, Dampfmaschine 52.  
 Völcker, über Dünger und Düngerver-  
 fälschung 878 f.  
 Vogel (A. d. j.), Darstellung von Am-  
 moniakgas 819; über die Zersetzung  
 salpeters. Salze durch Kohle 884;  
 Zersetzung des oxals. Cadmiumoxyds  
 durch Hitze 890, des oxals. Zinn-

- oxyduls 894, des oxals. Eisenoxyduls 465; Darstellung feiner Zinnasche 895; dreifach-basisch salpeters. Bleioxyd 398; Kupferchlorür und Kupferchlorid 418; oxals. Zinnoxydul 464; oxals. Cadmiumoxyd 465; oxals. Eisenoxydul 465; über die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf organische Substanzen 825; Aspirator 829; Waschflasche 829; Zusammensetzung a. g. Compositionsfeilen 851; über die gasförmigen Detonationsproducte des Schießpulvers 860; Arsenikies 907; Wasserkies 909.
- Vogel (A. d. j.) und Reischauer, Löthrohr-Pincetten u. a. 828.
- Vohl, Einwirkung des unterschwefl. Natrons auf Metallsalze 304; Verbindungen der schwefels. Doppelsalze von Metallen der Magnesiumgruppe unter einander 310; Arsengehalt von Fließpapier 382; unterschwefl. Natron als Scheidungsmittel in der Analyse 767; Bestimmung des Wassers 770, des Kalks 799, der arsenigen Säure 803, des Eisens 804, des Quecksilbers 812.
- Volger, Leuchtenbergit und seine Begleiter 956; Tauriscit 971; Arragonit und Kalk-path 972; Entwicklungsgeschichte der Mineralien der Talkglimmer-Familie u. a. 977.
- Volpicelli, über electrostatische Induction 216; über electrostatische Polarität 217.
- de Vrij, Nitroglycerin 626.
- Wagenmann, Fabrikation von Paraffin u. a. Kohlenwasserstoffen 899.
- Wagner (R.), Anwendung der Oxyphensäure in der Photographie 180; über Pyrocatechin und farbloses Hydrochinon 500; Läuterung des Rüböls mit Chlorzink 900.
- Walferdin, neue Thermometerscale 32; Minimumthermometer 32; Maximumthermometer 32.
- Walz, Chloroform 600; Weingeist aus Krappwurzel 891; Untersuchung verschiedener Biere 892, verschiedener Weine 898.
- Wandesleben, Oestringer Schwefelwasser 840.
- Ware, über St. Elmsfeuer auf festem Land 221.
- Warrington, eigenthümliche Efflorescenz von Chlorkalium 385.
- Warnecke, Conserviren von Nahrungsmitteln 895.
- Weber (R.), Idokras 938; Granat 988.
- Weber (W.), zur Theorie des Diamagnetismus 211.
- Weeren, Bestimmung der Phosphorsäure neben Alkalien, Erden u. a. 782; Trennung von Eisenoxyd und Thonerde 806.
- Weidinger, Wolfram 963.
- Weiss (C. S.), krystallographische Bemerkungen 18.
- Welcker (H.), Beurtheilung der Reliefverhältnisse unter dem Mikroskop 135.
- Weld, Pipitzaholinsäure 492.
- Weltzien, Verbindung von Jodsilber und salpeters. Silberoxyd 419; über die Krystallformen der Platindoppelsalze der Aethylamine 539; Jod-Thio-sinäthylammonium 656; Bohners 920.
- Wertheim (W.), über das Gleichgewicht bei der Torsion 72; Schall-schwingungen der Luft in Pfeifen 100; magnetische Wirkungen durch Torsion 261.
- Werther, Fluorescenz von Uranverbindungen 133; über Pyrocatechin und farbloses Hydrochinon 500; Einwirkung von Jodamyl auf Antimonkalium 589.
- Wetherill (C. M.), Adipocire 517; Anwendung des Leuchtgases in Laboratorien 828.
- Wheatstone, electriche Versuche mit einem Telegraphendraht 218; Stellung des Aluminiums in der Volta'schen Reihe 222.
- Wicke, über den angeblichen Cyan-gehalt des Kali carbon. e tartaro 832; Zersetzung des Gelbbleierzses 873; saures schwefl. Quecksilberoxyd 415; Eischale vom Brillen-Kaiman 742; Asche von Hechtschuppen 752; molybdäns. Bleioxyd als Reagens auf Phosphorsäure 781; Erkennung des Kupfers 818; Infusorienerde von Lüneburg 1020.
- Wicke und Listing, Zuckergehalt des diabetischen Harns 741; Bestimmung des Zuckers in diabetischem Harn 820.
- Wiedemann, Wärmeleitung in Metallen 52.
- Williams (C. G.), durch Destillation

- des Cinchonins erhaltene Basen 548; Doppelchlorüre von Chinolin u. a. 551; Basen des Steinkohlentheers 551; Chrysen und Pyren 633.
- Williamson, zur Theorie des Magnetismus 202.
- Wilson (G.), Zersetzung der Fette mittelst Wasserdampfs 527; über Glycerin 625.
- Wilson (J. d. j.), über Alaunfabrikation 857; Kalkstein von Hurlet in Schottland 1017.
- Winternitz, Asche von Leonodon Taraxacum 722.
- Wittstein, über den in Alaunlösung durch Ammoniak bewirkten Niederschlag 853; über den bei Bereitung der Blausäure aus Kaliumeisencyanür vor sich gehenden Proceß 438; Asche von Calluna vulgaris 722; Prüfung des Chlorkalks 788, 789; Prüfung des Guano 797; Prüfung von Mehl auf Mutterkorn 823; Fahlerz 912.
- Wittstock, über die Prüfung der Schwefelsäure 787.
- Wittwer, Einwirkung des Lichtes auf das Chlorwasser 172, 174.
- Wöhler, Einwirkung des Phosphors auf Chlorschwefel 801; metallisches Wolfram und Molybdän 872 f.; Zersetzung des Gelbbleierzers 878; Darstellung des Ferrum pulveratum 400; über die Einwirkung von Chlor auf trockene Oxalsäure 462; Conserviren der Brechweinsteinlösung 476; butters. und arsenigs. Kupferoxyd 510; Meteorstein von Bremervörde 1022, von Mezö-Madaras 1022.
- Wöhler und Dean, Tellurmethyl 591; Telluramyl und Selenmethyl 594.
- Wolff (E.), über Düngerwirkung 876.
- Woods (Th.), Photographie 178.
- Wunder, Untersuchung der bei der Destillation ätherischer Oele übergehenden sauren Wasser 501.
- Wurtz (A.), über die Constitution der organischen Verbindungen 486; über die Hordensäure 513; über Nitranilin und Paranitranilin 544; über platinhaltige organische Basen 555; einfache und gemischte organische Radicale 572; über die Constitution der Glycerinverbindungen 628.
- Zambra, vgl. bei Negretti.
- Zamminer, überschwingungsbewegung der Luft 98.
- Zantedeschi, Zusammenhang der electrischen mit den Licht- und Wärmeerscheinungen 105; Electroscope 221; über entgegengesetzte electrische Ströme 225.
- Zenger, Bestimmung der magnetischen Inclination 194; Tangentenboussole 221.
- Zepharovich, Krystallform der essigs. Magnesia 501; Magnesit 975; Jaulingit 984.
- Zimmer, über Fresenius' Mittel zur Verhütung des Kesselsteins 861.
- Zinin, künstliche Bildung von ätherischem Senföl 616; Propylenylverbindungen 618.
- Zinkeisen, Darstellung von reinem kohlens. Kali 382; über die Bereitung des Calomels auf nassem Wege 417.
- Zollikofer, Nachweisung von Blutspuren 826.
- Zschau, Ytterspath 966; Verwachsungen des Malakons mit anderen Mineralien 966.

## Sachregister.

Anal.	bedeutet Analyse.	Schmelzp.	bedeutet Schmelzpunkt.
Ausd.	" Ausdehnung durch die Wärme.	Siedep.	" Siedepunkt.
Best.	" Bestimmung.	sp. G.	" specifisches Gewicht.
Bild.	" Bildung.	sp. W.	" specifische Wärme.
Const.	" Constitution.	Unters.	" Untersuchung.
Darst.	" Darstellung.	Untersch.	" Unterscheidung.
Einw.	" Einwirkung.	Verb.	" Verbindung.
Erk.	" Erkennung.	Verh.	" Verhalten.
Krystallf.	" Krystallform.	Vork.	" Vorkommen.
lat. Dampfsw.	" latente Dampfswärme.	Zers.	" Zersetzung.
lat. Schmelzsw.	" latente Schmelzswärme.	Zus.	" Zusammensetzung.
Lösl.	" Löslichkeit.		

Nicht alle im Jahresbericht beschriebenen Salze, Aether u. a. sind in diesem Register aufgeführt. Die aufgeführten Salze stehen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders.

Absorption, vgl. Gase und die einzelnen Gase.

Acanthit 907.

Aceton, Verbb. mit sauren schweflgs. Alkalien 506.

Acetone, Verbb. mit sauren schweflgs. Alkalien 506; Const. 507.

Acetopropylenyl 618.

Ackererden, über die Analyse derselben 800; vgl. Bodenkunde.

Adipocire 517.

Äpfelsäure, Vork. in den Früchten von Cerasus Caproniana 478; Anilidverbindungen 479; Zers. durch Gährung 466.

Äpfels. Kalk, saurer, Verh. beim Erhitzen 478.

Äthyl 615.

Äther, Einw. von Schwefelsäure 603, 608, von Phosphorchlortür 604; Verbrennung der Dämpfe an glühenden Oxyden 291.

Ätherarten, Einw. von Luft und Sauerstoff 528.

Ätherkomensäure 495.

Ätherschwefelsäure, Bild. aus ölbildendem Gas 602, aus Alkohol und Äther 603; verschiedene Modificationen 598 f., 602 f.

Ätherschwefels. Kali, Krystallf. 608.

Äthyl, Absorption des Gases durch Wasser 281, 282.

Äthylamin, Bild. 539; Krystallf. des Platindoppelsalzes 539; Zers. des Platindoppelsalzes beim Kochen 555.

Äthyl-Amyl 574.

Äthyl-Butyl 574.

Äthylen vgl. Äthyl.

Äthylfurfurin 559.

Äthylmannit 676.

Äthylphtalidin 558.

Äthylpyridrin, Zers. des Platindoppelsalzes beim Kochen 554.

- Akustik**, Tonbildung durch Reflexion des Schalls an Gittern 91; Demonstration der Interferenz der Schallwellen 92; Demonstration der Schall-schwingungen 93; über Fixirung der Schwingungszahlen 95; subjective Töne 96; mathematische Theorie der Tonleiter und der Accorde 96; Schwingungsbewegung der Luft in cylindrischen, sphärischen und conischen Pfeifen 98; physiologische Akustik 105; vgl. Schwingungen.
- Alaun**, Fabrikation 857; vgl. schwefels. Thonerde - Kali. S. g. concentrirter Alaun, vgl. schwefels. Thonerde. Vgl. auch Federalaun.
- Alaunschiefer** von Hurler in Schottland 857.
- Albumin**, Erk. vgl. Proteinsubstanzen; eigenthümliche Art von Pflanzeneiweiß 718.
- Aldehyd**, Vork. in Wein und Essig 505; Einw. auf alkalische Kupferoxydlösung 820.
- Algen**, grüner Farbstoff 134, 728.
- Alizarin**, künstl. Bild. 566.
- Alkalien**, Best. in Silicaten 799.
- Alkohol**, Bild. aus ölbildendem Gas 602; Weingeistfabrikation aus Kunkelrüben 890 f., aus Feigen 891, aus Brombeeren 891, aus Queckenwurzel 891, aus Krappwurzel 891, aus Holz u. a. cellulosehaltigen Substanzen 891 f., aus Getreide durch Zuckerbildung mittelst Schwefelsäure 892 (Futterwerth der Rückstände 890); Fabrikation von s. g. wasserfreiem Alkohol 891; über s. g. methylated spirit 891; Absorptionsvermögen des Alkohols für verschiedene Gase 280 ff.; Verbrennung der Dämpfe an glühenden Oxyden und Metallen 291 f.; Einw. von Schwefelsäure 603, 607, von Phosphorchlorür 605.
- Alkoholometer**, russisches 604.
- Alkoholradicale**, über ihre Formeln 572, 575 f.; s. g. gemischte Alkoholradicale 572 ff.
- Allanit** 933.
- Allophan** 951.
- Allylverbindungen**, vgl. Propylenylverbindungen.
- Alnus incana**, Zus. der Asche 712.
- Alöetinsäure**, Anwendung in der Färberei 902.
- Althionsäure**, ob identisch mit der Aetherschwefelsäure 603.
- Aluminit** 970.
- Aluminium** 849 ff.; angebl. Vork. von gediegenem 906; Stelle in der Volta'schen Reihe 222; Einw. von Salzen 272; Legirungen mit Eisen und Kupfer 326 f.
- Alvit** 940.
- Amarin** 558; Einw. auf den Organismus 561.
- Ameisensäure**, Bild. aus Kohlenoxyd 500; Vork. in s. g. Mineralmoor 848.
- Ammiolith** 965.
- Ammoniak**, Bild. aus Salpetersäure 687, aus Stickoxyd 796; Gehalt des Regenwassers an demselben 829; Darst. des Gases 319; Best. im Guano u. a. 797 f., im Harn 798; Verh. der Ammoniaksalze bei dem Uebergang in den Harn 741.
- Amniosflüssigkeit** 744.
- Amphibol**, vgl. Hornblende.
- Amygdalin**, Zers. durch Salzsäure 699.
- Amygdalophyr** von Weissig in Sachsen 998.
- Amyl** 573.
- Amylätherschleimsäure** 470.
- Amylätherschwefelsäure**, optisch-verschiedene Modificationen 614 f.
- Amyl-Aethyl**, vgl. Aethyl-Amyl.
- Amylalkohol**, Ausd. sp. G. u. Siedep. 84; optisch-verschiedene Modificationen 614.
- Amyl-Butyl**, vgl. Butyl-Amyl.
- Amylfurfurin** 560.
- Amyllepudin** 551.
- Amyl-Mercaptan**, Siedep., sp. G. u. Ausd. 87.
- Analyse**: über die Berechnungen bei der indirecten Analyse 767; Ausbildung der volumetrischen Analyse im Allgemeinen 759 ff.; organische Analyse, vgl. Kohlenstoff, Sauerstoff u. a.; Analyse von Gasen, vgl. Gasanalyse.
- Anatas** 915.
- Andalusit** 924; Umwandlung 980.
- Andesin** 945.
- Anhydrit** 970.
- Anilin**, davon sich ableitende Verbindungen 540 ff.
- Anilonsäure**, ob identisch mit Nitrosalicylsäure 488.
- Anisalkohol** 623.
- Anisin**, Einw. auf den Organismus 562.
- Anissäure**, Durchgang durch den Organismus 481.

- Anisylige Säure**, Darst. 623; Einw. von alkoholischer Kalilösung 623.  
**Ankerit** 974.  
**Anthocyan** 658.  
**Anthracit**, schottischer 896.  
**Antimon**, Gewinnung des im Hartblei enthaltenen 848; Reinigung 883; Eigensch. des electrolytisch abgetrennten 882; Atomgew. 882; Best. 764, 766; Einw. von ozonisierter Luft 291; Verbb. mit Zink 889.  
**Antimonzinnober** 888.  
**Apatit** 966.  
**Apfelbaum**, Zus. der Asche des Holzes 727 f.  
**Aphanit** aus der Gegend von Christiania 1001.  
**Arachis hypogaea**, fettes Oel der Früchte 520.  
**Argyrolith** 826.  
**Arragonit** 972; vgl. Pseudomorphosen.  
**Arsen**, Vork. in Papier 882; Atomgew. 882; Best. 765, 803, 804; Einw. von ozonisierter Luft 291.  
**Arsenbasen**, organische 538.  
**Arsenige Säure**, Best. 803 (vgl. Arsen); Anwendung zur Mafsanalyse 760; Umwandlung der Alkalisalze an der Luft zu arsens. 882.  
**Arsenigs. Kupferoxyd**, Verb. mit butters. Kupferoxyd 510.  
**Arsenikkies** 907.  
**Arsenomelan** 914.  
**Arsens. Natron**  $3\text{NaO}$ ,  $\text{AsO}_3$ , Doppelsalz mit Fluorcalcium 839.  
**Arsens. Zinnoxid** 895.  
**Artischocken**, grüner Farbstoff derselben 658.  
**Asche**, vulkanische, vom Guntur auf Java 1002.  
**Aschen**: Einküschern mit Baryumhyperoxyd 817; vgl. Pflanzenaschen.  
**Aspirator** 829.  
**Aster Tripolium**, Zus. der Asche 712.  
**Astrophyllit** 951.  
**Atmosphäre**: Brechkraft der atmosphärischen Luft 153; Dispersion des Lichtes in der Atmosphäre 154; Strahlenbrechung in derselben 155 ff. (vgl. Sterne, Luftspiegelung); Zusammenhang zwischen dem Barometerstand und der Witterung 86; Abhängigkeit des Barometerstands von der Windrichtung 86. Vgl. Luft, atmosphärische.  
**Auflösungen**, vgl. Lösungen.  
**Auge**, vgl. Sehen.  
**Augit** 925 f.; optische Eigenschaften 151, 925; Augit als Hohofenproduct 922.  
**Augitgesteine** aus der Gegend von Christiania 996.  
**Ausdehnung**: Theorie der Ausdehnung durch die Wärme 61; Ausdehnung von Flüssigkeiten durch die Wärme 88 ff., verschiedener Substanzen beim Erwärmen und Schmelzen 89 ff.  
**Azobenzid** (Azobenzol) 546; Krystallf. 642.  
**Babingtonit** 929.  
**Bambusrohr**, Zus. 719, der Asche 719.  
**Barègin** 834.  
**Barnhardtit** 910.  
**Barometer**, Construction 84, neue Einrichtungen 84 f.; abgekürztes Reisebarometer 84.  
**Barometerstand**, vgl. Atmosphäre.  
**Baryt**, Darst. 856; Lösl. 296; Trennung von Kalk 801, von Strontian 801 f.; Fabrikation von Barytsalzen 856.  
**Barytcoëlestin** 970.  
**Baryum**, Reduction desselben 820 ff., Eigenschaften 823 ff.  
**Basen**, phosphorhaltige organische 537 ff., arsenhaltige 538; organische Basen in den Destillationsproducten des Cinchons 548, im Steinkohlentheer 551; Zers. der Platindoppelsalze beim Kochen 553.  
**Benzidin** 546.  
**Benzoësäure**, Schmelzp. u. Siedep. 35; sp. G. u. Ausd. der flüssigen 35.  
**Benzoës.** Aethyloxyd, Siedep., sp. G. u. Ausd. 35.  
**Benzoës.** Amyloxyd, Siedep., sp. G. u. Ausd. 35.  
**Benzoës.** Methyloxyd, Siedep., sp. G. u. Ausd. 35.  
**Benzoës.** Propylenloxyd 619.  
**Benzoehelicin** 690.  
**Benzol**, Vork. in Leuchtgas 897; Darst. aus Steinkohlentheeröl 627; Siedep. 634, 637.  
**Benzopropylenyl** 619.  
**Benzoylwasserstoff**, vgl. Bittermandelöl.  
**Benzylalkohol**, Bild. aus Toluol 621; Siedep., sp. G. u. Ausd. 35.  
**Berberin**, Vork. in gelber Rinde von Abocoonta 568.  
**Bergkrystall**, vgl. Quarz.  
**Berlinerblau**, Fabrikation 860.

- Bernsteinöl, Prüfung 646.  
 Bernsteinsäure, Bild. aus Fettsäure 468;  
 Vork. in s. g. Mineralmoor 843;  
 Darst. aus äpfels. Kalk 466. Wasser-  
 freie, Schmelzp. 468.  
 Bernsteins. Äthylloxid, Siedep., sp. G.  
 u. Ausd. 87.  
 Bernsteins. Natron, Zus. u. Krystallf.  
 verschiedener Salze 467.  
 Beryllerde 857; Const. 360 f.  
 Beryllium 356.  
 Bewegungslehre: allgemeine Sätze der-  
 selben 62; Princip der isorhopischen  
 Axen 62; vgl. Rotationsbewegung,  
 Pendelbewegung, Flüssigkeiten.  
 Bier, Zus. verschiedener Sorten 892, der  
 Asche 892 f. (Futterwerth der Bier-  
 productionsrückstände 890).  
 Bismut 913.  
 Bittermandelöl, Siedep., sp. G. u. Ausd. 35.  
 Bittersalz, natürliches 857; vgl. schwef-  
 fels. Magnesia.  
 Bitterspath 973 f.  
 Blasenstrauch, vgl. *Colutea arborescens*.  
 Blausäure, Darst. 437; Prüfung 817 f.  
 Blei, Vork. von Gedingen-Blei 906, in  
 Meteoriten 1028; Gewinnung aus  
 Bleiglanz 848; Reinigen des Hartbleis  
 848; sp. G. 15.  
 Bleichen mit Chlorkalk, neues Verfahren  
 901.  
 Bleichkalk, vgl. Chlorkalk.  
 Bleigelb 963; Verarbeitung auf Molyb-  
 dänpräparate 373.  
 Bleiglätte, natürliches Vork. 916.  
 Bleiglanz, Umwandlung desselben 969 f.,  
 981.  
 Bleihyperoxyd, Darst. 397.  
 Bleioxyd, Krystallf. 397; Lösl. 296; vgl.  
 Bleiglätte.  
 Bleivitriol 968.  
 Bleiweiß, über die Deckkraft 860.  
 Bleizucker, Fabrikation 860.  
 Blitz: über besondere Blitze 221.  
 Blut, Erk. 826; über den Zuckergehalt  
 desselben 734 ff. (vgl. Zucker); Föetal-  
 blut 744.  
 Blutaugensalz, gelbes, Fabrikation 860;  
 Prüfung 818; vgl. Ferrocyankalium.  
 Blutaugensalz, rothes, Fabrikation 860.  
 Blutroth, vgl. Hämatin.  
 Bodenkunde: Zus. verschiedener Boden-  
 arten 709 ff., 713 (vgl. Mergel, Letten  
 u. a.); über die Analyse von Acker-  
 erden, Mergel u. a. 800; Absorptions-  
 fähigkeit des Bodens für Ammoniak  
 877; Wirkung des Düngers, vgl.  
 Dünger.  
 Bohnen, Zus. 889.  
 Bohnerz 920 f., 1007.  
 Borsäure, Gewinnung in Toskana 852.  
 Bors. Ammoniak, 5f.-saures 300.  
 Bors. Kali, 5f.-saures 299.  
 Bragit 962.  
 Branchit 984.  
 Brauneisenstein 920.  
 Braunkohlen, Destillationsproducte 899.  
 Braunspath 974.  
 Braunstein, Prüfung 761, 802.  
 Brausepulver, Aufbewahrung 475.  
 Brennstoffe, rauchloses Verbrennen  
 schlechterer 897; vgl. Verbrennung.  
 Brenzcatechin, vgl. Pyrocatechin.  
 Brom, Erk. 790; Best. 790; Verunrei-  
 nigung des rohen mit Bromkohlen-  
 wasserstoff 600.  
 Bromacetyl 504.  
 Bromantimon  $SbBr_3$ , Schmelzp. u. Sie-  
 dep. 88; sp. G. u. Ausd. des flüssi-  
 gen 38.  
 Bromcadmiumkalium 393.  
 Bromisatin, Einw. von Anilin 541.  
 Bromkalium, optische Eigenschaften 145;  
 sp. G. der Lösungen 295.  
 Bromkohlenwasserstoff in rohem Brom  
 600 ff.  
 Bromnatrium, sp. G. der Lösungen 295.  
 Bromoform aus rohem Brom 600.  
 Bromopropionyl 564.  
 Bromphenylmesatin 541.  
 Broms. Kali, optische Eigenschaften 145;  
 sp. G. der Lösung 295.  
 Broms. Natron, optische Eigenschaften  
 144; Lösl. 294; sp. G. der Lösungen  
 295.  
 Broms. Nickeloxydul, Krystallf. u. op-  
 tische Eigenschaften 142.  
 Bromsilber, natürlich vorkommendes 977.  
 Bronze, Zus. 850; über die Analyse  
 derselben 810 ff.  
 Brucin, unterschwefligs. Salz 571.  
 Brunnenwasser 831 ff.  
 Buntkupfererz 910; künstlich nachge-  
 bildet 911.  
 Bureten, Anfertigung 828.  
 Butteressigsäure und Salze derselben 509;  
 ob identisch mit Propionsäure 507 ff.  
 Buttersäure, Vork. in dem Wasser bei  
 Destillation ätherischer Oele 501; Bild.  
 aus Palmitinsäure 615 f.  
 Butters. Kupferoxyd, Verb. mit arsenige.  
 Kupferoxyd 510.



- Butters. Methyloxyd, Siedep. u. sp. G. 86.  
 Butyl 572; Siedep., sp. G. u. Ausd. 87.  
 Butyl-Aethyl vgl. Aethyl-Butyl.  
 Butyl-Amyl 575.  
 Butyl-Caproyl 575.  
 Butyl-Mercaptan 618.  
 Butyl-Urethan 618.  
 Bytownit 946.
- Cadmiumsboxyd 390.  
 Caffein, Darst. 566.  
 Calcium, Reduction desselben 320 ff;  
 Eigenschaften 322, 324 f.  
 Calluna vulgaris, Zus. d. Asche 722.  
 Calomel, vgl. Chlorquecksilber Hg, Cl.  
 Canphersäure, Durchgang durch den  
 Organismus 469. Wasserfreie, Bild.  
 470; Umwandlung im Organismus 469.  
 Camphers. Bleioxyd, Zers. beim Er-  
 hitzen 470.  
 Cantharidin, Krystallf. 755.  
 Caproyl 575.  
 Caproyl-Butyl vgl. Butyl-Caproyl.  
 Caproyl-Methyl vgl. Methyl-Caproyl.  
 Capryläther 526.  
 Caprylaldehyd 511 f., Bild. aus Ricinusöl  
 511 f.  
 Caprylalkohol 511 f., 525 f.  
 Caprylamin 526.  
 Caprylen 525.  
 Casein, Erk., vgl. Proteinsubstanzen.  
 Catechu und Säuren desselben 496.  
 Catechugerbsäure 496 ff.  
 Catechusäure 496 ff.  
 Cellulose, Erk. 821; Vork. in Braun-  
 und Steinkohlen 1019; vgl. Holzfaser.  
 Cement, hydraulischer, Bild. u. Const.  
 866, 871; dem Meerwasser wider-  
 stehender 862; Zus. von englischem  
 u. württembergischem und der Kalk-  
 steine dazu 862 ff. Cement aus Me-  
 talloxyden und Wasserglas 869, aus  
 basischem Chlorzink 869.  
 Cerasus Caproniana, Aepfelsäure in den  
 Früchten 478.  
 Chelerythrin, identisch mit Sanguinarin  
 566.  
 Chenopodium maritimum, Zus. der Asche  
 712.  
 Chinarinden, Unters. verschiedener 720,  
 der Asche 721; Gehalt an Basen 720 ff.  
 Chinin, unterschwellige. Salz 571.  
 Chinolin 550; Doppelsalze 551.  
 Chlor, Absorption des Gases durch Was-  
 ser 280, 282, 284 f.; Best., vgl. Chlo-  
 rimetrie.
- Chloracetyl, Bild. und Darst. 503 ff.;  
 Siedep., sp. G. u. Ausd. 87.  
 Chloral, Siedep., sp. G. u. Ausd. 87.  
 Chloraluminium, Darst. 349 f.  
 Chloraluminiumnatrium 551.  
 Chlorammonium, eigenthümliche Kry-  
 stallform 819; Verh. der Lösung zu  
 Metalloxyden 328; vgl. Salmiak.  
 Choramy, sp. G. u. Siedep. 37.  
 Chlorantimon SbCl<sub>3</sub>, Schmelzp. u. Siedep.  
 87; sp. G. u. Ausd. des flüssigen 87 f.  
 Chlorbaryum: Krystallf. von BaCl<sub>2</sub> 2 HO  
 842.  
 Chlorbenzoesäure, Bild. 480.  
 Chlorbenzoyl, Siedep., sp. G. u. Ausd. 87.  
 Chlorbenzyl, identisch mit Chlortolnol  
 621.  
 Chlorberyllium 859.  
 Chlorbutylen, Siedep., sp. G. u. Ausd. 87.  
 Chlorcadmium, Verb. mit Ammoniak  
 891; Doppelsalze mit organischen  
 Basen 551.  
 Chlorcadmiumammonium 391 f.  
 Chlorcadmiumbaryum 392, 398.  
 Chlorcadmiumcalcium 393 f.  
 Chlorcadmiumeisen 394.  
 Chlorcadmiumkalium 392.  
 Chlorcadmiumkobalt 394.  
 Chlorcadmiumkupfer 394.  
 Chlorcadmiummagnesium 394.  
 Chlorcadmiummangan 394.  
 Chlorcadmiumnatrium 392.  
 Chlorcadmiumnickel 394.  
 Chlorcadmiumstrontium 393.  
 Chlorcalcium CaCl + 6 HO, sp. G. u.  
 Schmelzp. 44; Volumänderung beim  
 Erwärmen u. Schmelzen 44.  
 Chlordidym, Krystallf. 849.  
 Chloreisen FeCl<sub>3</sub>, Vork. in Meteoreisen  
 1025.  
 Chlorelayl, Darst. 608.  
 Chlorgoldnatrium, Krystallf. 420.  
 Chlorimetrie, vgl. Chlorkalk.  
 Chloriridium, Doppelsalze von Ir, Cl<sub>3</sub>  
 432 f. (Krystallf. von Chloriridium-  
 natrium 438).  
 Chlorisatin, Einw. von Anilin 541.  
 Chlorkalium, eigenthümliche Efflorescenz  
 335; sp. G. der Lösungen 295.  
 Chlorkalk, Prüfung 788 ff.  
 Chlorkobalt, Zus. und Krystallf. des ge-  
 wässerten 408.  
 Chlorkupfer Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Darst. und Einw.  
 von lufthaltigem Wasser 413. Chlo-  
 rkupfer CuCl 414; Zus. und Krystallf.  
 des Hydrats 413 f.; Verh. in Lö-

- sungen 414; Verbb. mit Kupferoxyd 418, 414.
- Chlorkupferammonium 415.
- Chlorkupferkalium 415.
- Chlorlanthan, Krystallf. 848.
- Chlormagnesiumkalium, krystallisiertes 844.
- Chlormangan  $MnCl + 4HO$ , Krystallf. 881.
- Chlormanganammonium 881.
- Chlormethyl, Siedep. 599; Zers. durch Hitze 599.
- Chlormethylselenige Säure 597.
- Chlornatrium, sp. G. 15 (vgl. Steinsalz); sp. G. der Lösungen 295; Einwirkung auf die Pflanzenentwicklung 880.
- Chlornickel, Zus. und Krystallf. des gewässerten 411.
- Chloroform, Darst. 600.
- Chlorophänit 957.
- Chlorophyll, optisches Verh. 188 f.
- Chloropianyl 564.
- Chlororubiadin 668.
- Chlororubian 667.
- Chlorphenylbenzamid 541.
- Chlorphenylmesatin 541.
- Chlorphosphor  $PCl_3$ , Einw. auf s. g. Säurehydrate und wasserfreie Säuren 504 f., auf Verbb. von Zink mit Alkoholoradicalen 537, auf Aetherarten und Alkohol 562 f. Chlorphosphor  $PCl_3$ , Einw. auf s. g. Säurehydrate und wasserfreie Säuren 508 f.
- Chlorplatinatrium 421.
- Chlorpropyl 618.
- Chlorquecksilber  $HgCl$ : Darstellung des Calomels auf nassem Wege 417.
- Chlorquecksilber  $HgCl$ : Verh. der Lösung zu Basen 829; Verb. mit Schwefelquecksilber 416.
- Chlorrhodinsäure 742.
- Chlorrhodium 430 f.
- Chlorrhodiumammonium 432.
- Chlorrhodiumkalium 432.
- Chlorrhodiumnatrium 431, 432.
- Chlors. Bleioxyd, Krystallf. 898.
- Chlors. Kali, sp. G. der Lösungen 295; Zers. durch Erhitzen mit indifferenten Substanzen 288.
- Chlors. Natron, Circularpolarisation u. a. optische Eigenschaften 143; sp. G. der Lösungen 295.
- Chlors. Silberoxyd, Krystallf. 419.
- Chlorschwefel  $S_2Cl_2$ , Siedep., sp. G. und Ausd. 88; Einw. von Phosphor 301.
- Chlorsilber, als LÖthrohrreagens angewendet 818; Reduction 418.
- Chlortoluol 621; identisch mit Chlorbensyl 621.
- Chlorwasser, Einw. des Lichtes 172 ff.
- Chlorwismuth  $BiCl_3$ , 884. Chlorwismuth  $BiCl_3$ , Darst. 458; selenbasiaches 886.
- Chlorzink, jodhaltige Lösung als Reagens auf Cellulose 821.
- Chlorzinkammonium 889.
- Chlorzinkkalium 889.
- Chlorzinn  $SnCl_2$ , Anwendung zur Mafsanalyse 759 ff.; Verb. mit Chlorkalium 896. Chlorzinn  $SnCl_2$ , Verb. mit Chlorkalium 896.
- Cholesterin, Erk. 825.
- Chondroit 957.
- Chromerze, über die Analyse derselben 808.
- Chromsäure, Verh. gegenüber anderen Säuren 374 ff.
- Chroms. Ammoniak, 6f.-saures, 876.
- Chroms. Baryt, Einw. von kohlen. Alkalien 276.
- Chroms. Kali  $KO$ ,  $CrO_3$ , sp. G. der Lösungen 295; Verh. zu anderen Säuren 374 ff. Chroms. Kali  $KO$ , 2  $CrO_3$ , sp. G. der Lösungen 295; Anwendung zur Mafsanalyse 759 ff.; Verh. zu anderen Salzen 374 ff.
- Chroms. Kalk-Kali 376.
- Chroms. Salze, Fabrikation 860.
- Chrysen 633.
- Chrysolith 980; als Hohofenproduct 928.
- Chrysomela aenea, Unters. der Larven und Käfer 754.
- Chrysophansäure, Darst. 493.
- Cichorien, Zus. der Blätter und deren Asche 724.
- Cinacrol 655.
- Cinchonin, unterschweifigs. Salz 571; durch Destillation des Cinchonins entstehende Basen 548.
- Citronensäure, Vork. in den Früchten von Solanum Lycopersicon 478.
- Coaks, Unters. verschiedener 896.
- Cocablätter 724.
- Codein, sp. G. 566; unterschweifigs. Salz 571.
- Cölestin 970.
- Colchicin, Erk. 822.
- Colchicum autumnale, Unters. der Blüthen und deren Asche 724.
- Collidin 550, 552.
- Colorimeter 768.

- Colutea arborescens*, Gas in den Hülsen 727.  
 Compositionsfeilen 851.  
 Conchylienschalen, Zus. fossiler 1016.  
 Conserviren von vegetabilischen und animalischen Nahrungsmitteln 895; vgl. Milch.  
 Contactwirkungen, vgl. Zersetzungen.  
 Convolvulin 697.  
 Convolvulinol 698.  
 Convolvulinolsäure 698.  
 Convolvulinsäure 697.  
 Copalche-Rinde, Base darin 562.  
 Cornubianit von Eichgrün in Sachsen 989.  
 Corund, sp. G. 15.  
 Croton Pseudo-China, vgl. Copalche-Rinde.  
 Crotonöl, Einw. von Ammoniak 533.  
 Cumaramia 555.  
 Cuminol, Siedep., sp. G. u. Ausd. 85.  
 Cuminsäure, Einw. von 2f.-chroms. Kali u. Schwefelsäure 481.  
 Cumol, Siedep. 684.  
 Cyamelursäure 461.  
 Cyan, Best. in Salzen 817.  
 Cyanbenzyl 622.  
 Cyaneisenkalium, vgl. Ferrocyankalium.  
 Cyanin 658.  
 Cyaniridiumverbindungen 444 f.  
 Cyankalium, Fabrikation 860.  
 Cyanosmiumverbindungen 444 ff.  
 Cyanpalladiumverbindungen 444 f.  
 Cyanplatinbaryum, optische Eigenschaften 151.  
 Cyanplatinkalium, Fluorescenz 132.  
 Cyanplatinmagnesium, optische Eigenschaften 151.  
 Cyanplatinverbindungen 439 ff.  
 Cyanrhodiumverbindungen 444 ff.  
 Cyanrutheniumverbindungen 444 ff.  
 Cymidin 546.  
 Cymol, Siedep. 85, 684; sp. G. u. Ausd. 85.  
 Cystin, Vork. im Harn 741.  
 Dämpfe, Formeln für das Maximum der Spannkraft 51, des Wasserdampfs 51.  
 Dampfmaschinen 52.  
 Datolith 959.  
 Descloizit 964.  
 Diabas aus der Gegend von Christiania 995, 1001.  
 Diäthylamin, Krystallf. des Platindoppelsalzes 540.  
 Diallag 927.  
 Diamagnetismus, Theorie desselben 199 ff.; diamagnetische Polarität 209 ff.; vgl. Magnetismus.  
 Diamant 904.  
 Diamidomekonsäure 494.  
 Diffusion der Flüssigkeiten 7.  
 Digitalin, Const. 699.  
 Dinitrobenzol, Einw. von Schwefelammonium 544.  
 Diopsid 926; conische Refraction 138.  
 Dioscorea batatas, Unters. der Wurzelknollen 718.  
 Distanzmesser 147.  
 Disthen 924, 980; Umwandlung 979.  
 Dithiobenzolsäure 639.  
 Dolomit vom Himmelschrofen in Bayern 711, des Binnenthals in Wallis 1016, von Rhodéz 1016, des Missouri-gebiets 1018; vgl. Kalkstein und Zechstein.  
 Doppelsterne, vgl. Sterne.  
 Dünger, über die Wirkung im Allgemeinen 876; Wirkung der einzelnen Düngerarten vgl. bei Pflanzen; Kohlensäurebildung in gedüngtem Boden 877; über Kunstdünger und Dünger- verfälschung 878 f.; Fische als Düngemittel 878 f.  
 Dufrénoysit 913 f.  
 Dulcin, Verbb. mit Säuren 676.  
 Dumerilia Humboldtia, eigenthümliche Säure in der Wurzel 492.  
 Edingtonit 954.  
 Ei : Schale des Eies vom Brillen-Kaiman 742.  
 Eis, Volumänderung beim Schmelzen 44; vgl. Grundeis.  
 Eisen, Darst. von fein zertheiltem 400; Best. 763, 767, 804; Trennung von Nickel 806; Legirungen mit Kalium, Aluminium, Zink 326 f.; vgl. Gusseisen, Roheisen, Stabeisen.  
 Eisenerze, Bild. 988; Umwandlungen derselben 978.  
 Eisenlasur 968.  
 Eisenoxyd, Trennung von Thonerde 804, 805.  
 Eisenoxydhydrat, Einw. von Wärme und neue Modification 401 ff.  
 Eisenoxydul 401; Lösl. 296.  
 Eisenspath 975.  
 Eiter 742; bläulich-grüner 742.  
 Eiweiße, vgl. Albumin.  
 Elaidin, Einw. von Ammoniak 532.

**Elektrophosphorsäure in den Muskeln 746.**

**Elasticität** : Biegung von Stäben 67 ff., von Prismen 66; Biegungselasticität von Metallstäben 66 ff.; Torsionselasticität 69, Torsion von Prismen 71, Gleichgewicht bei der Torsion 72; Widerstandsfähigkeit elastischer Balken bei bewegter Traglast 75; Elasticität einzelner Metalle vgl. bei diesen; vgl. auch Schwingungen.

**Elayl**, Absorption des Gases durch Wasser und durch Alkohol 280, 282; Verbb. mit Chlor, Schwefelcyan u. a. vgl. Chlor-, Schwefelcyanelayl u. a.; Umwandlung zu Alkohol 602; Einw. von Schwefelsäure 602 f.

**Electricität**, Beziehungen der electricen zu den Licht- und Wärmeerscheinungen 105; Electricitätserregung durch Berührung sich bewegender fester und flüssiger Körper 222, durch Berührung von Erde und Wasser 225; über electriche Vertheilung 216 f.; Absorption der Electricität durch befeuchtete Oberflächen 218; Versuche mit Telegraphendrähten 218 ff.; Luft-electricität 221. Vgl. Galvanismus, Strom, Leitungswiderstand, Electrolyse, Polarisation, Induction, Licht, electriche.

**Electrolyse** von Salzlösungen 228 ff., von Wasser 231 ff. (durch Reibungselectricität 233 f.); über das electrolytische Gesetz 231 ff.; vgl. Zersetzung, electrothermische.

**Electromagnetismus** : geradlinige Electromagnete 190, doppelschenkelig sich umschließende 190 f.; über electromagnetische Maschinen 191; über die Theorien der electromagnetischen Wirkungen 262.

**Electrometer** 221; vgl. Galvanometer.

**Electroscop** 221.

**Elmsfeuer** 221.

**Endostome** 7 ff.

**Enstatit** 928.

**Epichlorhydrin** 627.

**Epidot** 931 ff.

**Erdbeben**, über die Ursache derselben 89 f.; Erdbebenmesser 90.

**Erde**, Dichte derselben 88; Ablenkung des Loths durch Gebirge 83 f.; Einfluß der Bewegung der Erde auf die Pendelbewegung 76; Temperatur des Erdbodens mit und ohne Schneedecke 58.

**Erdmagnetismus**, Veränderungen in der Declination, Inclination und Intensität 192 ff.; Einfluß der Sonne 191 f., electriccher Strömungen 192, des magnetischen Erdkerns 193; erdmagnetische Bestimmungen in Bayern 192, in Rußland 193, an verschiedenen Orten 193 f.; Bestimmung der Inclination mittelst der Tangentenboussole 194.

**Erdnussöl**, vgl. bei *Arachis hypogaea*.

**Erstarren**, Best. der Erstarrungspunkte 46.

**Erythromannit**, Verbb. mit Säuren 677.

**Erythroxylin** 724.

**Erythroxylin** (Coca, vgl. Cocablätter.

**Erzgänge**, vgl. Gangbildung.

**Escherit** 931.

**Essig**, Gehalt an Aldehyd 505 f.

**Essigsäure**, Vork. in dem Wasser bei Destillation ätherischer Oele 501, in s. g. Mineralmoor 843; Einw. von  $\text{PCl}_3$  503, von  $\text{PCl}_5$  505. Wasserfreie Essigsäure, Ausd., sp. G. u. Siedep. 84; Einw. von  $\text{PCl}_3$  504, von  $\text{PCl}_5$  505.

**Essigs Aethyloxyd**, Einw. von Phosphorchlorür 604.

**Essigs. Amyloxyd**, Ausd., sp. G. u. Siedep. 84.

**Essigs. Bleioxyd**, vgl. Bleizucker.

**Essigs. Bleioxyd** - Natron 508.

**Essigs. Cadmiumoxyd**, krystallisirtes 502; optische Eigenschaften 151.

**Essigs. Capryloxyd** 526.

**Essigs. Eisenoxyd**, Einw. von Wärme 402 f.

**Essigs. Eisenoxydul**, Krystallf. 501 f.

**Essigs. Kupferoxyd**, Einw. von Traubenzucker 271 f.

**Essigs. Kupferoxyd** - Kali 503.

**Essigs. Magnesia**, Zus. u. Krystallf. der krystallisirten 501.

**Essigs. Manganooxydul**, Zus. u. Krystallf. 502 f.; optische Eigenschaften 151.

**Essigs. Propylenoxyd** 618.

**Essigs. Uranoxyd** - Natron, Krystallf. u. optische Eigenschaften 144.

**Eucalyn** 674.

**Eucalyptus-Manna**, vgl. *Manna*, australische.

**Eugensäure** vgl. *Nelkenensäure*.

**Euklas** 941.

**Eukolit** 961.

**Eusynchit** 964.

**Euxanthinsäure**, *Const.* 726.

**Euxenit** 961 f.

- Färberei mit Aloëssäure 902.  
 Fahlerz 912 f.  
 Farben : über die Vergleichung von Farben und Tönen 122; prismatische Farben vgl. Spectrum; Zus. complementärer Farben zu Weiß 125 ff.; Theorie der Farben 181; Pleochroismus verschiedener Substanzen 151 f.; subjective Farben 172.  
 Farbenringe, Newton'sche, in Flüssigkeitsschichten 116 (sie zu fixiren 117).  
 Farbstoffe, verbreitete der Pflanzen 657.  
 Faserstoff, vgl. Fibrin.  
 Federalaun 857.  
 Federerz 915.  
 Feldspathe 942 ff. (vgl. die einzelnen); über die Constitution derselben 948; Umwandlung 979 f.  
 Feldspathporphyr aus der Gegend von Christiania 995 f.  
 Felsöbanyt 971.  
 Fergusonit 962 f.  
 Fernröhre, Anbringung der Blendungen 135; Achromatismus 135.  
 Ferrocyano-Doppelsalze 438 f.  
 Ferrocyankalium, Einw. von Schwefelsäure 437 f.; vgl. Blutlangensalz, gelbes.  
 Ferrum pulveratum, vgl. Eisen, fein zertheilt.  
 Festigkeit, relative von Stäben 62; Einfluß der Temperatur auf die Festigkeit von Metallen 64 f.; vgl. bei Elasticität.  
 Fette, Zers. derselben durch Wasser und Wasserdampf in der Hitze 527, 528; Einw. von Luft und Sauerstoff 527 f., von Bestandtheilen der Pflanzensamen 528, von Seifen bei höherer Temperatur 530, von Ammoniak 531, von pankreatischer Flüssigkeit vgl. bei letzterer; Verh. zu Schwefelsäure u. Zucker 825; vgl. Oele.  
 Fettsäure, Bild. aus Ricinusöl und Ricinölsäure 512; Einw. von Salpetersäure 468.  
 Fettwache vgl. Adipocire.  
 Fibrin, Erk. vgl. Proteïnsubstanzen; eigenthümliche Modification 729.  
 Filtrirgestell, verbessertes 828.  
 Flachs, neues Röstverfahren 901.  
 Flasche, Leidner, electrostatische Capacität 220.  
 Fleisch, über das von Fischen und das darin enthaltene Fett 893; über frisches und gesalzenes (amerikanisches) Rindfleisch 894; vgl. Conserviren.  
 Flüssigkeiten, über die Oberfläche rotirender 1, 79; über den Ausfluß der Flüssigkeiten 79; über die Form ausfließender Wasserstrahlen und zusammenstreichender Strahlen 2 ff.; Stoß des Wassers gegen ebene Flächen 4; Bewegungswiderstand in Flüssigkeiten 77; Diffusion von Flüssigkeiten 7; Ausdehnung derselben durch die Wärme 33 ff.; Absorption von Gasen durch dieselben 278 ff.  
 Fluor, Electrolyse geschmolzener Fluormetalle 317.  
 Fluorcalcium, Einw. von phosphors. und arsens. Natron 337.  
 Fluorescenz 131.  
 Flussschlamm, vgl. Schlamm.  
 Flusspath 976; vgl. Fluorcalcium.  
 Flusswasser 881 ff.  
 Fötus : zur chemischen Kenntniß des Fötuslebens 743.  
 Forellenstein, s. g. 1000.  
 Formanilid, Bild. 540.  
 Formonetin 716.  
 Fowlerit 928.  
 Fraidronit 996.  
 Franklinit 916.  
 Palminursäure 448 ff.  
 Funken, electriccher, vgl. Licht, electricches, und Induction..  
 Furfurin, Salze desselben 559 ff., 572; Einwirkung von Jodäthyl 559; Einw. auf d. Organismus 562.  
 Futter, Zus. und Nahrungswerth verschiedener Futterarten 888 ff.  
 Gabbro von Neurode in Schlesien 999 f., aus der Gegend von Christiania 1001.  
 Galläpfel, Zus. verschiedener Sorten 902.  
 Gallenprobe 825.  
 Gallussäure, Verh. in der Färberei 902.  
 Galvanismus : neue galvanische Ketten 222, 224; Messung der electromotorischen Kräfte 228; über die durch den electricch-chemischen Proceß verzehrte electromotorische Kraft 228 f. Vgl. Electricität, Strom, Polarisation, Electrolyse, Induction.  
 Galvanometer 221; vgl. Tangentenboussole.  
 Gangbildungen 986 ff.  
 Garcinia Mangostana, Unters. d. Früchte 725.  
 Gase, Apparate zum Entwickeln und Auffangen 828 f.; Diathermanität verschiedener Gase 55 ff.; Gesetze der

- Absorption derselben durch Flüssigkeiten 278 ff.  
 Gasanalyse, absorptiometrische 756.  
 Gasbeleuchtung, vgl. Leuchtgas.  
 Gasentwicklungen aus der Erde auf den Halbinseln von Apcheron, Kertsch und Taman 1008; bei Châtillon in Savoyen 1003.  
 Gelbbleierz, vgl. Bleigelb.  
 Gerbsäure 496.  
 Gerölle mit Eindrücken 992.  
 Gerste, über die zur Fruchtbildung der Sommer-Gerste nothwendigen unorganischen Stoffe 881; Wirkungen versch. Düngemittel 882; Zus. von Körnern, Stroh und Spreu 882; Zus. u. Eigenschaften der Körner 882, 889. Bei Einw. verdünnter Schwefelsäure auf Gerste sich bildende fette Säure 518.  
 Gesteine, über die Spaltungsrichtungen derselben 986; Einwirkung von Chlor-natrium 986; über die Entstehung metamorphischer Gesteine 988.  
 Gewicht, specifisches, Einfluß des Schmelzens und raschen Erkaltes auf das fester Körper 14; Beziehungen des spec. Gewichts zur Zus. und zur Krystallform 17 f., zur Zus. bei Flüssigkeiten 18; vgl. Volum, specifisches.  
 Glairin 834.  
 Glanz, Ursache 172.  
 Glas, über die Entglasung desselben 867 ff.; Glas aus Tiegelmasse und Kalk 870; Färbung des Glases durch alkalische Schwefelmetalle 870 f.; beim Erhitzen braunroth werdendes 870 f.; Zus. von französischem Kronglase 861.  
 Glaubersalz, natürlich vorkommendes 972; Fabrikation 852 f.  
 Glaukonit, Zus. 1007.  
 Glimmer, zweiaxiger 947 ff.; vgl. Pseudomorphosen. Interferenzlinien im Glimmer 115; Brechungscoefficienten 119.  
 Glimmerschiefer aus der Gegend von Christiania 1004.  
 Glonoin, vgl. Nitroglycerin.  
 Glottalit 954.  
 Glycerin, Darst. 625; Einw. von Salpeterschwefelsäure 626, von Chlor- und Bromphosphor 627, von Jodphosphor 629 f.; Const. des Glycerins und seiner Verbb. 627 ff.  
 Gold, Elasticität 69; Scheidung von Iridium 847 f.; vgl. Vergolden.  
 Goldamalgal, krystallinisches 419 f.  
 Goniometrie: graphische Winkelmessung an Krystallen 14, Messung mittelst des geognostischen Compasses 14.  
 Granat 935.  
 Granite des südöstlichen Irlands 993 f.  
 Graphit, Krystallf. 904; sp. G. 296; Reinigung und Einw. von chlors. Kali u. Schwefelsäure 297.  
 Gravirung, photographische oder heliographische, vgl. bei Photographie.  
 Grubengas, Absorption durch Wasser und durch Alkohol 280, 282; Grubengas von den Halbinseln von Apcheron, Kertsch und Taman 1003, von Châtillon in Savoyen 1003.  
 Grünsand von Essen in Westphalen 1007.  
 Grünsandstein der oberen westphälischen Kreidebildungen 1007.  
 Grünsteine von Neurode in Schlesien 999 f., aus der Gegend von Christiania 1001.  
 Grundeis 59.  
 Guano, Prüf. 797 f.; Zus. verschiedener Arten 878 f., 880; s. g. künstlicher 878 f., s. g. sardinischer 879, s. g. sächsischer 879.  
 Gummi im Allgemeinen 679 f.; Gummi Mezgit 680.  
 Gußeisen, Festigkeit 62, 64; Einfluß der Temperatur auf die Festigkeit 64 f.; Elasticität 64, 68; Ausd. 68; vgl. Roheisen.  
 Gyps, Leitungvermögen für Wärme 55.  
 Gyrolith 953.  
 Gyroscop 77.  
 Haare, Zus. 750.  
 Haarkies 909.  
 Haarsalz 857.  
 Hämatin (Hämatosin), Zers. zu Zucker 737.  
 Hämatinsalpettersäure, identisch mit Pikraminsäure 583.  
 Hämatoidin 738.  
 Halbopal 991.  
 Hanfsamen, Zus. 727.  
 Harmotom 954.  
 Harn, Zus. unter verschiedenen Umständen 740 ff.; Ammoniakgehalt des normalen 740; diabetischer 741; cystinhaltiger 741; Fötharn 745; Best. der Phosphorsäure und der phosphors. Erden 783, des Ammoniaks 798, des Zuckergehalts in diabetischem 158, 820.

- Harnsäure, Vork. im Lungengewebe 748.  
 Harnstoff, Vork. in den Muskeln von Cholera-Leichen 747; Krystallf. d. salpeters. Harnstoffs 729.  
 Harnzucker, vgl. Traubenzucker.  
 Hausmannit 915.  
 Haut von Schlangen, Zus. 752.  
 Helicin, aus Benzohelicin dargestellt 691.  
 Herrerit 975.  
 Heteromorphit 915.  
 Hippursäure, Darst. und Reinigung 536.  
 Hippurs. Zinkoxyd 536. .  
 Hirse, Zus. 889.  
 Höhenmessung, barometrische 85 f., thermometrische 87.  
 Hof am Kerzenflammen u. a. 160.  
 Holz, Conserviren mittelst Chlorzink 901.  
 Holzfaser, Verbb. mit Salpetersäure 681 ff. (vgl. Pyroxylin).  
 Holzgeist, Ausd., sp. G. u. Siedep. 84.  
 Holzkohlen, Zus. verschiedener 896; vgl. Kohle.  
 Holzopal 991.  
 Honigstein 983.  
 Hordeinsäure 513.  
 Horn verschiedener Thiere 751 f.; vgl. Hornsubstanz.  
 Hornblende 930; optische Eigenschaften 151, 925; Hornblende als Hohofen-product 922; umgewandelte Hornblende 981.  
 Hornstein 991.  
 Hornsubstanz 751 ff. (vgl. Horn, Klauen, Nägel u. a.).  
 Hyalophan 946.  
 Hydrargopropylenyl 619.  
 Hydraulik, neue hydraulische Maschinen und Apparate 82 f.; vgl. Flüssigkeiten.  
 Hydrocotyle Asiatica, Unters. der Pflanze 723.  
 Hydrotimetrie 771.  
 Hygrometer 51.  
 Hypersthen 926.  
 Hypersthenit von Neurode in Schlesien 999.  
 Hypogäure 520.  
 Hypoxanthit 951.  
 Hypothermometrie, vgl. Höhenmessung, thermometrische.  
 Ichthyosismasse 752.  
 Idokras 936 ff.  
 Ignam-Wurzel, vgl. bei Dioscorea batatas.  
 Ilex Aquifolium, Zus. d. Asche d. Blätter 723.  
 Ilmenit 916.  
 Ilmenium 871.  
 Indican 660 ff.  
 Indigo, Bild. des Indigoblaus 659 ff.  
 Indihumin 664 f.  
 Indiretin 663, 665.  
 Indirubin 662, 664.  
 Indisch-Roth (Mineral) 925.  
 Induction durch Entladung der Flaschenbatterie 244; über die inducirte Ladung der Nebenbatterie 243; Volta-Induction 244 ff.; Inductions-Electrisirmaschine 245 ff.; über die Wärmewirkung der Inductionsfunken 259; Induction durch Torsion 261; über die Theorien der electro-magnetischen und der Inductionswirkungen 262; vgl. Magneto-Induction, Rotationsmagnetismus.  
 Infusorien, färbende Substanz derselben 183 f.  
 Infusorienerde der Lüneburger Haide 1020.  
 Inosinsäure, Verbreitung im Thierreich 745.  
 Inosit 748.  
 Insolinsäure 481.  
 Ipomeinsäure 697.  
 Iridium, Darst. 428 ff.; Reactionen 427 ff.; Scheidung von Gold 847 f.  
 Iridiumbasen 434 f.  
 Isäthionsäure, Bild. 603.  
 Isatin, Einw. von Anilin, Chlor- und Bromanilin 541.  
 Isatis tinctoria, vgl. bei Indigo.  
 Isocyanursäure, identisch mit Fulminursäure.  
 Isomorphismus homologer Verbb. 16, ungleich constituirter Verbindungen 18 914; polymerer 904.  
 Jalappaharz 692 ff.  
 Jalappin 692.  
 Jalappinol 694.  
 Jalappinolsäure 696.  
 Jalappinsäure 693.  
 Jaulingit 984.  
 Jod, Vork. 816; Darst. 816; Krystallf. 816; sp. G. u. Schmelzp. 46; Volumänderung beim Erwärmen u. Schmelzen 46; Erk. 790 ff.; Best. 791 ff.; Anwendung zur Maßanalyse 763.  
 Jodacetyl 504.  
 Jodamyl, Siedep., sp. G. u. Ausd. 87.  
 Jodblei, Einw. von Chlormetallen 897.

Jodeapryl 526.  
 Jodkalium, sp. G. der Lösungen 295.  
 Jodopianyl 565.  
 Jodphosphor PJ., Bild. 504.  
 Jodplatin 420.  
 Jodpropylenyl, Einw. auf verschiedene Salze 616 ff.  
 Jodquecksilber HgJ, Einw. von Lösungsmitteln und Uebergang der verschiedenen Modificationen 417.  
 Joda. Ammoniak, optische Eigenschaften 145.  
 Joda. Baryt, Lösl. 294.  
 Joda. Kali, Lösl. 294; sp. G. der Lösung 295.  
 Joda. Silber, Verbb. mit salpeters. Silberoxyd 419.  
 Jodstrychnin 568; optische Eigenschaften 151.  
 Johnstonit 969.

Kämmererit 957.  
 Kaffein, vgl. Caffein.  
 Kali: Darst. von reinem Kalihydrat 831.  
 Kalium, Legirungen mit Eisen 826.  
 Kalk, Lösl. 296; Erk. 801 f.; Best. 799; Trennung von Baryt 801.  
 Kalk, hydraulischer, vgl. Cement.  
 Kalkspath 973; Doppelbrechung 188.  
 Kalkstein: Bildung des Kalktuffs 992;  
 Kalksteine der oberen westphälischen Kreidebildungen 1008, des Elsterthals 1009, verschiedener Localitäten Oesterreiche 1016, von Hurlet in Schottland 1017, aus der Gegend von Christiania 1017; Korallenkalk von Matea 1018; Zus. englischer u. württembergischer zu Cement verwendeter Kalksteine 862 ff.; künstliche Verkieselung von Kalksteinen 866 ff.; vgl. Dolomit, Kreide, Zechstein.

Kampylit 965.  
 Katalyse, vgl. Zersetzungen.  
 Keilhaut, vgl. Ytrotitanit.  
 Keimen der Pflanzen: Einfluß von Terpentinöl 703, von Kohlensäure 703; Vorgänge bei dem Keimen der ölgebenden Samen 708.  
 Kesselstein, Verhütung desselben 861.  
 Kiesel, vgl. Verkieselung.  
 Kieselerde, sp. G. der krystallisirten, vgl. Quarz, der amorphen 14; Lösl. 363 ff.  
 Kieselerdehydrat 363 ff.; Lösl. vgl. Kieselerde.  
 Kieselölzer 990.

Kieselkupfer 958.  
 Kiesel. Kali vgl. Wasserglas.  
 Kiesel. Salze, Zers. durch Kohlensäure 863; Zers. der alkalischen durch Eisenoxydhydrat 979.  
 Klee, Einfluß von Düngemitteln auf die Vegetation 883; Zus. der Pflanze in verschiedenen Vegetationsperioden 885; Zus. der Asche 884; Einwirkung des Regenwassers auf Kleeheu 886.  
 Knallgasgebläse 293.  
 Knallquecksilber, Darst. 447; Zus. 448; Zers. durch Kochen mit Wasser und Chlormetallen 448 ff., andere Zers. 452, 454 f.  
 Knalls. Verbindungen, Const. 448, 455.  
 Knallsilber, Const. 448.  
 Knochenasche, Prüfung 786.  
 Knochenkohle, Prüfung 786.  
 Kobalt, Trennung von Nickel 807, von anderen Metallen u. Oxyden 808; Best. 808; gelbe Verb. durch Einw. von salpetrigr. Kali auf salpeters. Kobaltoxydul u. a. 409.  
 Kobaltoxydoxydul 406.  
 Kobalts. Kali 407 f.  
 Kochsalz, zu Butterbereitung dienendes 896; vgl. Chlornatrium, Viehsalz.  
 Kohle, desoxydirende Wirkungen auf nassem Wege 297 f.; Wirkungen der platinirten 298.  
 Kohlenoxyd, Absorption des Gases durch Wasser und durch Alkohol 280, 282.  
 Kohlensäure, Einw. auf den Organismus 299; Best. 776 ff. Absorption des Gases durch Wasser und durch Alkohol 280, 282.  
 Kohlens. Aethyloxyd, Siedep., sp. G. u. Ausd. 86.  
 Kohlens. Baryt, Lösl. 296; über dessen alkalische Reaction 841; Einw. von schwefels. Alkalien 274.  
 Kohlens. Beryllerde 860.  
 Kohlens. Bleioxyd, Einw. von schwefels. Alkalien 276.  
 Kohlens. Butyloxyd 618 f.  
 Kohlens. Kali, Darst. von reinem 831 f.; über den Cyangehalt des Kali carbon. e tartaro 832.  
 Kohlens. Kalk, Lösl. 296, 332; Bild. von CaO, CO<sub>2</sub> + 5 HO 343.  
 Kohlens. Magnesia, Krystallf. von MgO, CO<sub>2</sub> + 4 HO 844, von MgO, CO<sub>2</sub> + 8 HO 844; Lösl. der basisch-kohlens. Magnesia 296.



- Kohlens. Natron, einfach-, Lösl. der Verbb. mit Wasser und übersättigte Lösungen 386; vgl. Soda.  
 Kohlens. Strontian, Lösl. 296; Einw. von schwefels. Alkalien 275.  
 Kohlenstoff, Best. 771 ff.; vgl. Kohle, Graphit.  
 Komenaminsäure 495.  
 Komenensäure, Derivate derselben 494 f.  
 Korallenenz 908.  
 Korallenkalk vgl. bei Kalkstein.  
 Korksäure, Bild. aus Ricinusöl 524.  
 Krappwurzel, über die Farbstoffe derselben 665 ff.  
 Kreatin, Verbreitung im Thierreich 745 f.; davon sich ableitende Verbindungen und Zersetzungsproducte 730 ff.  
 Kreatinin, Verbreitung im Thierreich 745 f.; Zersetzungsproducte 731.  
 Kreide verschiedener Localitäten in Westphalen 1008; veränderte vom Divisberg bei Belfast 1017.  
 Kreosot 652 ff.  
 Kryolith 976.  
 Krystalle: Krystallbildung durch langsam eingeleitete chemische Wirkung 11; Bildung von Krystallen mit Kernen 11; Molecular-Constitution der Krystalle 12; Messung, vgl. Goniometrie.  
 Krystallform, Beziehungen zur Zusammensetzung 15 ff., zur Zusammensetzung und zum spec. Gewicht 17 f.  
 Krystallographie 12 ff.  
 Kupfer, Erk. 813; Best. 809; Trennung von Zink, Zinn u. a. 810, 811 f.; Festigkeit bei versch. Temp. 65; Einfl. d. electr. Stromes auf die Festigkeit 65; Legirungen mit Aluminium 327, mit Zink und Zinn 328, mit Silber 850, mit Silber und Nickel 851; vgl. Verkupfern.  
 Kupferkies 909; ihm ähnliches Mineral 909.  
 Kupferlasur 976.  
 Kupferoxydsalze, Einw. von Traubenzucker bei Gegenwart essigs. Salze 271.  
 Kupferpecherz 953.  
 Kupfervitriol, natürlich vorkommender 971.  
 Kupferwismutherz 911.  
 Labrador 944; umgewandelter 981.  
 Lachssäure 746.  
 Laurostearinsäure, ob identisch mit Hordensäure 513.  
 Leber, Bild. von Zucker darin 734 ff.  
 Leberthran, Einw. von Ammoniak 538.  
 Legirung: Rose'sche Metalllegirung, sp. G. u. Schmelzp. 45, Volumänderung beim Erwärmen u. Schmelzen 45; verschiedene Legirungen 326, 850 f., zu Münzen 850, technisch angewendete 850 f. (vgl. Spiegelmetall, Letternmetall u. a.).  
 Leichenfett vgl. Adipocire.  
 Leidenfrost'scher Versuch, vgl. sphäroidaler Zustand.  
 Leim, Erk. vgl. Proteinsubstanzen.  
 Leinöl, Einw. von Ammoniak 538.  
 Leitungswiderstand, electrischer: Leitungsvermögen der Luft von verschiedener Dichtigkeit 227; Leitungswiderstand des Wismuths in verschiedenen Richtungen 54; über das s. g. physikalische Leitungsvermögen der Flüssigkeiten 236.  
 Leondoton Taraxacum, Zus. der Asche 722.  
 Lepidin 550.  
 Letten, Zus. des von Jena 878.  
 Letternmetall 851.  
 Leuchtenbergit 956.  
 Leuchtgas: aus Steinkohlen, Theer, Torf 898 f.; Antheil des Benzols an der Leuchtkraft 897 f.; über Gasbrenner 899; Anwendung des Leuchtgases in chem. Lampen, zu organischen Analysen u. a. im Laboratorium 828.  
 Lencin, Verbreitung im Organismus 729; Vork. im Lungengewebe 749; Darst. aus Valeral 780.  
 Leucit 941.  
 Lenkophan 958.  
 Licht: über die Einwirkung der Lichtwellen auf die Massetheilchen 25; Beziehungen der Lichterscheinungen zu den electrischen 105; Lichtentwicklung vgl. Phosphorescenz; electrisches Licht: Untersuchung des electrischen Funkens 289, des der Inductionsmaschine 289 f., im verdünnten Raum 289 ff., über die Schichtung des electrischen Lichts 241, prismatische Zerlegung desselben 107 ff. (vgl. bei Electricität); über Absorption und Emission des Lichtes 109; Dichte des Lichtäthers 111; Verhalten des Aethers in bewegten Mitteln 112; Aberration des Lichtes 113; Beugung des Lichtes 114; Interferenz des Lichtes 115; Interferenzlinien im Glimmer 115;

- vgl. Farbearinge, Newton'sche; Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes 117; Bestimmung von Brechungscoefficienten 118; Brechungscoefficienten verschiedener Mineralien 119 f.; Wellenlängen des ultravioletten Lichtes 120; Vergleichung der Lichtwellenlängen und Tonintervalle 122; Brechung des Lichtes : Aberration durch Linsen 184; Brechung und Zurückwerfung des Lichtes an Zwillingssflächen optisch - einaxiger Krystalle 186; Doppelbrechung im Kalkspath 188; conische Refraction im Diopsid 188; optisch-krystallographische Beobachtungen mittelst des Stauoscops 189; Circularpolarisation u. a. optische Eigenschaften einiger Krystalle des regulären Systems 141 ff.; doppelbrechendes Prisma mit vier Bildern 146; isochromatische Curven in doppelbrechenden Krystallen 148; Farben gekühlter Gläser ohne Polarisationsapparat 150; Polarisationsapparat mit schwefels. Jodchinin 151; Circularpolarisationsapparat mit Glimmerblättchen 152; Circularpolarisation durch Magnetismus 215; chemische Wirkungen des Lichtes 172 ff. (vgl. Photographie, Photochromie); Messung der chemischen Kraft der Lichtstrahlen 172; vgl. Spectrum, Farben, Fluorescenz, Sehen; optische Erscheinungen in der Atmosphäre, vgl. Atmosphäre.
- Lipinsäure, ob identisch mit Bernstein-säure 469.
- Lithion, Darst. 340.
- Lithium, Reduction und Eigenschaften 324 f.
- Lösungen, ob als chem. Verbb. zu betrachten 268; Veränderungen des Gehalts beim Stehen durch die Schwerkraft 268; über Volumverhältnisse und Contraction bei Lösungen 294 f.; überreichtete Lösungen von kohlens. Natron 386, von schwefels. Magnesia 345 ff., von Thonerde-Kalialaun 354, von Chromalaun 378.
- Lophin 558.
- Luft, atmosphärische, Bestimmung der Temperatur 58; electricisches Leitungsvermögen, namentlich der verdünnten 227, 257 ff.; Brechungsvermögen 153; optische Erscheinungen vgl. Atmosphäre; Widerstand bei Torsionsschwingungen 70; Ozongehalt 291; Bild. von Salpetersäure in der Luft vgl. Salpetersäure; Luft bei Choleraepidemie 318; Absorption der Luft durch Wasser 280, 282, 758 f. Vgl. Atmosphäre. Luftelectricität, vgl. Electricität. Luftspiegelung 160.
- Lungengewebe, Inosit, Harnsäure, Taurin u. Leucin darin 747.
- Lunnet 967.
- Lutidin 549, 552.
- Mafurra-Talg 520.
- Magen : Flüssigkeit des Fötusmagens 743.
- Magnesia, Lösl. 296.
- Magnetit 974.
- Magnetitfels von Bolton in Canada 1018.
- Magnesium, Reduction 324.
- Magneteseisen als Hüttenproduct 916.
- Magnetismus: über die Coërcitivkraft 195; Theorie des Magnetismus u. Diamagnetismus 199 ff.; magnetisches Verhalten von Gasen 197, von Holzarten 206, von krystallinischen Substanzen u. a. 206 ff., der Krystalle 214; Wirkung des Magnetismus auf polarisirtes Licht 215. Vgl. Diamagnetismus, Electromagnetismus, Erdmagnetismus, Rotationsmagnetismus.
- Magneto - Induction, Wärmeerregung durch dieselbe 28, 261.
- Maikäfer vgl. Melolontha vulgaris.
- Mais, Zus. der Körner 889.
- Malachit 975.
- Malakon, Verwachsungen mit anderen Mineralien 966.
- Malanil 479 f.
- Malanilid 479.
- Malanilsäure 480.
- Malerei mit Wasserglas 866 ff.
- Mandelöl, Einw. von Ammoniak 532.
- Mandelsäure, Krystallf. 481.
- Manganblende als Hohofenproduct 908.
- Manganhyperoxydhydrat, Darst. 379.
- Manganoxoxydulhydrat 379.
- Manganoxydul 379; über die Färbung seiner Salze 380.
- Mangostin 725.
- Manna, australische 678.
- Mannit, Vork. in Cider 675; Verbb. mit Säuren 675; wasserfreier Mannit 676.
- Marcylit 976.
- Margaramid 538.
- Margarit 949.
- Margarodit 950.

- Meconin identisch mit Opianyl 568.  
 Meerwasser 829 f.  
 Mehl, Prüfung auf Mutterkorn 828.  
 Mejonit 989.  
 Mekonamidsäure 494.  
 Mekonsäure, Derivate derselben 494 f.  
 Mekons. Aethyloxyd 494.  
 Melam, Darst. 458.  
 Melanit 985.  
 Melanrensäure 461.  
 Melaphyr, s. g. vom Hockenberg bei Neurode in Schlesien 997.  
 Melassen, Zus. 890.  
 Melitose 678.  
 Mellonverbindungen 455 ff.  
 Melolontha vulgaris, brauner Farbstoff in denselben 754.  
 Mennige, natürliches Vork. 916.  
 Mergel, über die Analyse desselben 800; Mergel aus Schwarzburg-Sondershausen 872 f., von Jena 878, von der Motzinger Au in Bayern 874, von Melle und Iburg in Hannover 874, von Misburg in Hannover 876, aus Reufs-Gera 1012 f., 1015.  
 Mesitinspath 974.  
 Messing, Elasticität 67 ff.; Festigkeit bei versch. Temperaturen 65; Ausd. 68; über die Analyse desselben 810 ff.  
 Metalle, Eintheilung in leichte und schwere 819; Metallreduction durch Electrolyse 819 ff., über angebliche electrolytische Metallreduction 826.  
 Metalloxyde, vgl. Oxyde.  
 Metatemplen 646.  
 Meteorsteine und Meteoriten : Ursprung der Meteorsteine 1021; Structur des Meteoritens 1021; Meteorsteine und Meteoriten von Bremervörde in Hannover 1022, von Tabarz in Thüringen 1022, von Mezö-Madaras in Siebenbürgen 1022, von Borkut in Ungarn 1024, aus dem Dép. du Var 1024, von Saint-Denis-Westrem in Belgien 1024, von Madoc in Canada 1024, von Tazewell-County in Tennessee 1024, von Campbell-County in Tennessee 1026, von Coahuila in Mexico 1027, von Chihuahua in Mexico 1027, von Tucson (Sonora) in Mexico 1027, von Toluca in Mexico 1027, von Tarapaca in Chili 1027 f., von Corrientes in Süd-Amerika 1028, vom Cap der guten Hoffnung 1029.  
 Methyl, Absorption des Gases durch Wasser 281, 282.  
 Methyläther, Siedep. 598.  
 Methylätherschwefelsäure, Zers. der Salze 598 f.; verschiedene Modificationen 598 f.  
 Methyl-Caproyl 575.  
 Methylutidin 549.  
 Methylselenige Säure 596.  
 Methyluramin 780 f.  
 Mikroskopie 185 f.  
 Milch : Zus. der Kuhmilch zu versch. Tageszeiten 789; Einfluss des Verweilens im Euter auf die Reaction 740; Prüfung 824; Milch zu conserviren 896; vgl. Utermilch.  
 Milchsucker, Einfl. des Wassers u. a. auf das Rotationsvermögen 671 f.; Einw. von Säuren 824; Einw. auf alkalische Kupferoxydlösung 819.  
 Mimetesit vgl. Kampylit.  
 Mineralien, künstliche Nachbildung krystallisirter 11 (vgl. Schlacken, krystallisirte); Classification 908; über Einschlüsse und Verwachsungen 904.  
 Mineralmoor, Marienbader 848.  
 Mineralöl, Fabrikation 899.  
 Mineralsoda 976.  
 Mineralwasser 831 ff.  
 Mistel, Zus. d. Asche 727.  
 Mörtel, vgl. Cement.  
 Mohnöl, Einw. von Ammoniak 588.  
 Molecularbewegungen, dadurch veranlasste Formveränderungen in starren leblosen Körpern 9.  
 Molybdän, reducirtes 878; Darst. von Molybdänverbindungen aus Gelbbleierz 878.  
 Molybdänsäure, Darst. aus Gelbbleierz 878.  
 Molybdäns. Ammoniak, Verh. zu Phosphorsäure 874; Krystallf. des 1 f.- und des 2 f.-molybdäns. Ammoniaks 874.  
 Morphin, unterschweflig. Salz 571.  
 Muskeln : Zus. des Muskelfleisches verschiedener Thiere 745; Muskeln von Choleraleichen 747.  
 Mutterkorn, Erk. in Mehl 828; Zus. d. Asche 728.  
 Nägel, menschliche 752.  
 Nahrungsmittel, vgl. Conserviren.  
 Naphtalin, Reinigung 631; Schmelzp. u. Siedep. 87; sp. G. u. Ausd. des flüssigen 87; Einw. von Kali-Kalk 681 ff.  
 Natrium, Darst. 850, 888.  
 Nelkensäure, aus Zimmtblätteröl von

- Ceylon dargestellte 655; Product der Destillation mit Baryt 634.  
 Nepaulit 975.  
 Nephelin 941.  
 Nickel, Trennung von Eisen 806, von Kobalt 807, 808; Legirung mit Kupfer und Silber 851.  
 Nichteisen, in Meteorsteinen enthaltenes 1025.  
 Nickel - Gymnit, ihm nahestehendes Mineral 953.  
 Nickelkies 909.  
 Nierenstein 748.  
 Nilschlamm, vgl. Schlamm.  
 Nithialin 545.  
 Nitranilin 542 ff.  
 Nitrobenzol, Einw. von schwefliger Ammoniak 637, 638.  
 Nitrocumarin, Einw. von Eisenoxydsalzen 555.  
 Nitrocumol, Einw. von schwefliger Ammoniak 641.  
 Nitrocymol 546 ff.; Einw. von Eisenoxydsalzen 547.  
 Nitroglycerin 626.  
 Nitrophenylbenzamid 541.  
 Nitrophthalin 631.  
 Nitrophthalinsäure 632.  
 Nitropianyl 564.  
 Nitrosalicylsäure 487.  
 Nitrosulfoecymolsäure 634.  
 Nitrosulfotoluolsäure 634.  
 Nitrosulfoxyloisäure 636.  
 Nitrotoluol, Einw. von Schwefelsäure 634, von schwefliger Ammoniak 637, 640.  
 Nitroxylol 635.  
 Nordlicht, über die Periodicität desselben 195.  
 Oelbildendes Gas, vgl. Elayl.  
 Oel, fettes: Läuterung vgl. Rüböl; Prüfung fetter Oele 822; Zers. durch die sie in Samenkörnern begleitenden Substanzen 528; Einw. von Ammoniak 531; Einw. von Chlorkalk 599; Verh. zu Schwefelsäure u. Zucker 825. Vgl. Fette, Olivenöl u. a. Oele.  
 Oelkuchen, Zus. von Leinsamen-, Raps- und Erdnuß-Oelkuchen 889.  
 Oelsäure, Vork. in a. g. Mineralmoor 843.  
 Oenanthol 524.  
 Oenanthylen 524.  
 Okenit 958.  
 Oleinamid 565.  
 Oleophosphorsäure vgl. Elainphosphorsäure.  
 Olivenöl, sp. G. u. Ausd. 86.  
 Onocerin 717.  
 Ononetin 715.  
 Ononid 717.  
 Ononia 718.  
 Ononis spinosa, Unters. der Wurzel 718; Asche der Wurzel 717.  
 Onospin 715.  
 Opal, künstliche Nachbildung 866, 867; vgl. Holzopal u. Halbopal.  
 Opiansäure, Einw. von Schwefelsäure 566.  
 Opianyl 563.  
 Opium, Alkaloidgehalt des französischen 727.  
 Orcin, Verbb. mit Säuren 677.  
 Orseille, verschiedene Sorten 824; Prüfung 823.  
 Orthit 934.  
 Orthoklas 942.  
 Osmelit 952.  
 Osmium, Darst. 423 ff.; Reactionen 427 ff.  
 Osmium-Iridium 905.  
 Ostranit 925.  
 Oxalsäure, Einw. von Chlor auf trockene 462.  
 Oxala. Aethyloxyd, Ausd., sp. G. u. Siedep. 35.  
 Oxala. Anilin, Verh. beim Erhitzen 540.  
 Oxala. Antimonoxyd-Natron, Zus. und Krystallf. 463.  
 Oxala. Beryllerde 860.  
 Oxala. Bleioxyd, Einw. von kohlen. Alkalien 277.  
 Oxala. Cadmiumoxyd 465; Zers. durch Hitze 390.  
 Oxala. Cadmiumoxyd-Ammoniak 465.  
 Oxala. Eisenoxydul 465 f.  
 Oxala. Eisenoxydverbindungen, über die Färbung und das chem. Verh. der grünen 405.  
 Oxala. Kali, zweifach-: Zus. u. Krystallf. 462 f.; vierfach-: Krystallf. 463.  
 Oxala. Kalk, Einw. von kohlen. Alkalien 276.  
 Oxala. Kobaltoxydul-Kali 465.  
 Oxala. Kupferoxyd-Ammoniak, Zus. u. Krystallf. 464.  
 Oxala. Kupferoxyd-Kali, Zus. u. Krystallf. 464.  
 Oxala. Kupferoxyd-Natron 464.  
 Oxala. Methyloxyd, Schmelzp. 36; sp. G. u. Ausd. des flüssigen 86.  
 Oxala. Nickeloxydul-Kali 465.

- Oxals. Zinnoxidul 464; Zers. durch Hitze 894; Doppelsalze mit oxals. Alkalien 465.  
 Oxanilid, Bild. 540.  
 Oxyde : Methoden, die Stärke ihrer basischen Eigenschaften zu ermitteln, 828 ff.; Const. der Oxyde  $R_2O$ , 381.  
 Oxyphensäure, identisch mit Pyrocathecin.  
 Oxypropylsäure 469.  
 Oxyrubian 668.  
 Ozon, Bild. bei Ausscheidung von Sauerstoff in niedrigeren Temperaturen 286 f., durch Electrolyse 287 ff., durch Electricität 287 ff., durch organische Substanzen 290 f.; Untera. über die vermeintlich verschiedenen Arten 287 ff.; Umwandlung in gewöhnlichen Sauerstoff 287, 289; Ozongehalt der Luft 291.  
 Pajsbergit 928.  
 Palladium, Darst. 425 f.; Reactionen 427 ff.  
 Palmin 523; Einw. von Ammoniak 588.  
 Palmsäure, Zus. 528.  
 Palmitin 519.  
 Palmitinsäure, Vork. in chinesischem Pflanzentalg 519, in Mafurra-Talg 520; Einw. von Kali-Kalk 615 f.  
 Palmiton 519.  
 Pankreasstein 748.  
 Pankreatische Flüssigkeit, Einw. auf Fette 738.  
 Papaverin, unterschweflgs. Sals 572.  
 Paraffin, über künstliches 631; Fabrication aus Kohlen, bituminösem Schiefer, Torf u. a. 899; über Paraffinkerzen 900.  
 Paraluminat 970.  
 Paranitranilin 542 ff.  
 Parathionsäure 602.  
 Partschin 935.  
 Pektolith 952.  
 Pendelbewegung 76; Bewegung des Pendels auf der rotirenden Erde 76; co-nisches Pendel 76.  
 Pennin, Brechungscoefficienten 120.  
 Perchloräther, Einw. auf Salze organischer Säuren 606.  
 Perchlororubian 668.  
 Perlglimmer, vgl. Margarit.  
 Perowskit 960.  
 Petasit 718.  
 Petasites vulgaris vgl. Tusillago Petasites.  
 Pflanzen : Entwicklung vgl. Keimen; Pflanzenernährung 876 f., 881 f.; Assimilation des Stickstoffs 704 ff.; Einw. salpeters. Salze 706 ff., des Kochsalzes 880, von Dünger überhaupt 876 f. (vgl. Dünger); Einfluß des Bodens und Wassers auf Pflanzenentwicklung 709 ff. (vgl. Bodenkunde).  
 Pflanzenaschen, Abhängigkeit der Zus. von dem Boden vgl. bei Pflanzen; Gehalt an verschiedenen schweren Metallen u. a. 987 f.; vgl. Aschen.  
 Pflanzenschleim 680.  
 Pflanzentalg, chinesischer 519; vgl. Mafurra-Talg.  
 Phenol, Siedep., sp. G. u. Ausd. 86.  
 Phenylbromimesatin 541.  
 Phenylchlorimesatin 541.  
 Phenylimesatin 541.  
 Phlogopit 949.  
 Phloretin, Zers. durch Alkalien 700.  
 Phloretinsäure 701.  
 Phloroglucin 701.  
 Phonolith von Kostenblatt in Böhmen 998.  
 Phosphor, sp. G. u. Schmelzp. 42; Volumänderung beim Erwärmen und Schmelzen 42; Krystallf. und verschiedene Zustände 800; Erk. bei Vergiftungen 779, 781; Einw. von Chlorschwefel 801.  
 Phosphoräthyle 590.  
 Phosphorbasen, organische 537 f.  
 Phosphorescens 106.  
 Phosphorit 966.  
 Phosphornatrium 590.  
 Phosphorochalcit 967.  
 Phosphoroxybromid 801.  
 Phosphoroxychlorid 801.  
 Phosphorsäure, Erk. 781; Best. 782, im Harn 783.  
 Phosphors. Eisenoxydoxydul-Verbindungen 404.  
 Phosphors. Kalk, s. g. saurer als Düngemittel 878 f.  
 Phosphors. Kobaltoxydul, krystallinisches 408.  
 Phosphors. Natron 2 NaO, HO, PO, + 24 HO, sp. G. u. Schmelzp. 45; Volumänderung beim Erwärmen und Schmelzen 45. Phosphors. Natron 8 NaO, PO, , Doppelsals mit Fluorcalcium 338.  
 Phosphors. Zinnoxid 895.  
 Phosphorsulfochlorid 801.

**Photochemie**, vgl. Licht, chemische Wirkungen.

**Photochromie** 185.

**Photogen**, Fabrikation 899.

**Photographie** auf Papier 174, auf Collodion 175 ff., auf Eiweiß 182, auf Wachspapier 182, auf Wachseleinwand 185, auf lithographischen Stein 189; speciell über Anfertigung positiver Bilder 188 f., 187, über das Verblässen der Bilder 184; über photographische Apparate 186 f.; farbige Photographie vgl. Photochromie; photographische (heliographische) Gravirung auf Stahl 187, 190, auf Kupfer 189, 190, photographische Lithographien 189; photographische Vervielfältigung von Zeichnungen 190.

**Phtalidin** 556.

**Picolin** 552; Zers. des Platindoppelsalzes beim Kochen 554.

**Pikraminsäure** 588 ff.

**Pikrinsäure**, Erk. 585; Einw. reducirender Substanzen 583 ff.

**Pikrolith** 956.

**Pikrotoxin**, Const. 699.

**Pinit** 675; Verbb. mit Säuren 677.

**Pinus Mughus**, Zus. der Asche 710 f.

**Pinus Pumilio**, Zus. der Asche 710 f.

**Piperin**, Vork. in der s. g. Cubeba Clusii 568.

**Pipitazhoinsäure** 492.

**Pistomesit** 974.

**Plagionit** 916.

**Plate-sulphate of potash** 832.

**Platin**, Vork. in den Alpen 905; Darst. 428 ff.; Elasticität 69; Krystallisation nach dem Schmelzen 420.

**Platinbasen**: Bild. der Raewsky'schen und der Gros'schen Salze 421; neues Platinsalz 422.

**Platincyanverbindungen**, vgl. Cyanplatinverbindungen.

**Platinerze**, über die Analyse derselben 814; Zus. 905.

**Platiniren**, galvanisches 851 f.

**Platinmetalle**, s. g., Darst. der einzelnen 422 ff.; Unterscheidung derselben 426 ff.; Best. derselben in den Doppelcyanuren 816.

**Platinopyridin** 558.

**Platinrückstände**, über die Analyse derselben 816; Verarbeitung derselben auf die einzelnen Metalle 428 ff.

**Platosopyridin** 554.

**Polarisation**, electrische 229; optische vgl. bei Licht.

**Polariscop** 147.

**Populin** 687.

**Porcellan**, Zus. von Nymphenburger Porcellan und Kapselmasse 862; über Farben auf Porcellan und Steingut 862; Reaumur'sches Porcellan vgl. bei Glas (Entglasung).

**Porphyr**, vgl. Feldspathporphyr, Serpentinporphyr u. a.

**Prehnitoid** 940.

**Prismen**, vgl. Licht, Spectrum.

**Propion** 510.

**Propionsäure** 508; Siedep., sp. G. u. Ausd. 36; ob identisch mit Butteressigsäure 507 ff.; wasserfreie 508.

**Propions. Aethyloxyd** 508; Siedep., sp. G. u. Ausd. 36.

**Propylätherschwefelsäure** 612.

**Propylal** 509.

**Propylalkohol** 611.

**Propylen**, Bild. aus Aceton 620.

**Propylenylverbindungen** 616 ff.

**Prosopit** 988.

**Proteinsubstanzen**, Reaction auf dieselben 825.

**Pseudoessigsäure**, vgl. Butteressigsäure.

**Pseudomalachit** 967.

**Pseudomorphosen**, verschiedene 977 ff.; Pseudomorphosen von Glimmer nach Feldspath 979 f., nach Andalosit 980; von Arragonit nach Gyps 981; von Serpentin nach Hornblende 982, nach Diopsid 983.

**Pseudophit** 966.

**Pyoverdin** 742.

**Pyren** 638.

**Pyridin** 552; Zers. des Platindoppelsalzes beim Kochen 558.

**Pyrocatechin**, Darst. aus rohem Holzeassig 499; ob identisch mit farblosem Hydrochinon 500; Anwendung in der Photographie 180.

**Pyromoringersäure**, identisch mit Pyrocatechin.

**Pyromorphit** 966.

**Pyroretin** 984.

**Pyroterebinsäure** 652.

**Pyroweins. Salze** 478.

**Pyroxylin** vgl. Schießbaumwolle.

**Quarz** 917 ff.; spec. Gew. 14; Quarzgänge als Wasserbildung 988; Prüfung einer Platte auf den Parallelis-

- mus der Flächen mit der optischen  
 Axe 147 f.; Quarzprisma mit vier  
 Bildern 146.  
 Quecksilber, Best. 812.  
 Quecksilberoxyd, Lösl. 296.  
 Quellen, Temperatur derselben 60.  
 Quellwasser 831 ff.  
 Quercit, Verbb. mit Säuren 677.  
 Quercitrin, identisch mit Rutinsäure 698.  
 Radicale, vgl. Alkoholradicale.  
 Raps: Vorgänge bei dem Keimen des  
 Winterrapses 708; über die zur Frucht-  
 bildung des Sommer-Rapses nothwen-  
 digen unorganischen Stoffe 881.  
 Refractometer 118.  
 Regenwasser, über den Jodgehalt des-  
 selben 816; Gehalt an Ammoniak 829;  
 rother Regen 1029.  
 Reibung im Allgemeinen 29; Heizung  
 mit Reibungswärme 30.  
 Reis, Zus. 889.  
 Reps, vgl. Raps.  
 Resinapitsäure 718.  
 Rhodeoretin 697.  
 Rhodeoretinol 698.  
 Rhodeoretinsäure 698.  
 Rhodeoretinsäure 697.  
 Rhodium, Darst. 425 f.; Reactionen  
 427 ff., Rhodiumverbb. 430 ff.  
 Rhodiumbasen 433 f.  
 Rhodiumoxyde 431 f.; krystallinisches  
 Rhodiumoxyd 422 f.  
 Rhodochrom vgl. Kämmererit.  
 Rhodonit 928.  
 Ricinelaïdin, identisch mit Palmin.  
 Ricinelaïdinsäure, identisch mit Palmin-  
 säure.  
 Ricinölsäure 525; Einw. von Kalihydrat  
 511 f.  
 Ricinolamid 525, 532 f.  
 Ricinusöl 522; Einw. von schwefliger  
 Säure 523, von Untersalpetersäure  
 vgl. Palmin, von Ammoniak 525, 532,  
 von Kalihydrat 511 f., von Salpeter-  
 säure 524; Unters. des Destillations-  
 rückstandes 522.  
 Rioloinsäure 492.  
 Robbenthran, Einw. von Ammoniak 533.  
 Robeisen, Fabrikation 849 f.; Phosphor-  
 gehalt des heiss und des kalt erblasenen  
 849 f.; vgl. Gußeisen.  
 Rohrzucker, Einw. von Wasser 670.  
 Rotaseop 77.  
 Rotationsbewegung 76; vgl. Flüssigkeiten,  
 Oberfläche rotirender.  
 Rotationsmagnetismus 260.  
 Rottlera tinctoria, Farbstoff derselben  
 669.  
 Rottlerin 669.  
 Rubadin 667.  
 Rubian, Zersetzungsproducte durch Al-  
 kalien 665, durch Chlor 667.  
 Rubiansäure 666.  
 Rubidehydran 666 f.  
 Rubihydran 666 f.  
 Rüböl, Läuterung mit Chlorzink 900.  
 Runkelrübe, Einfl. von Salzen auf die  
 Entwicklung 887, des Abblattens 887,  
 der Grösse auf die Zusammensetzung  
 887; vgl. Zuckerfabrikation.  
 Ruthenium, Darst. 428 ff.; Reactionen  
 427 ff.  
 Rutheniumoxyd, Krystallf. 422.  
 Rutinsäure, identisch mit Quercitrin 698.  
 Sabadillin, Darst. 571.  
 Saccharimetrie, optische 158; vgl. Harn,  
 diabetischer.  
 Salicin, aus Populin dargestellt 689;  
 Einw. von Salpetersäure 488 f.  
 Salicylige Säure, Einw. von Kali 623.  
 Salicylsäure, Krystallf. 484; Const. 485,  
 486; Umwandlung bei dem Durch-  
 gang durch den Organismus 490; Zus.  
 salicyls. Salze 485 f., Krystallf. einiger  
 484.  
 Salicyls. Methyloxyd, Ausd., sp. G. und  
 Siedep. 85.  
 Salicylsäure 491.  
 Salmiak, Fabrikation 857; vgl. Chlor-  
 ammonium.  
 Salpetersäure, Bild. aus der Luft durch  
 Ozon 818, durch poröse Substanzen  
 818; über die Bildung aus Ammoniak-  
 salzen bei dem Uebergang in den  
 Harn 741; Umwandl. zu Ammoniak  
 796; Bestimmung des Stickstoffs in  
 salpeters. Salzen 795; Zers. salpeters.  
 Salze durch Kohle vgl. salpeters. Kali.  
 Salpeters. Baryt, sp. G. der Lösungen  
 296.  
 Salpeters. Bleioxyd, sp. G. der Lösungen  
 295; dreifach-basisches 398.  
 Salpeters. Cadmiumoxyd 891.  
 Salpeters. Cäpnyloxyd 526.  
 Salpeters. Kali, sp. G. der Lösungen  
 295; Zers. durch Kohle 834.  
 Salpeters. Natron, sp. G. der Lösungen  
 296.  
 Salpeters. Quecksilberoxyd, 2f.-basisches,  
 Krystallf. 415 f.

- Salpeters. Silberoxyd, Lösl. 419; Verbb. mit Jodsilber 419.
- Salpeters. Strontian  $\text{SrO}$ ,  $\text{NO}_2$ , Krystallf. u. optische Eigenschaften 148; sp. G. der Lösungen 295.
- Salpetrigs. Kali, Darst. 834, 835.
- Salpetrigs. Kobaltoxyd - Kali, vgl. bei Kobalt.
- Salze, Löslichkeit 293 ff.; vgl. Lösungen, Zersetzungen.
- Sandsteine: Bindemittel der Wiener Sandsteine 1006; Sandsteine aus Norwegen 1006; Sandsteine der oberen westphälischen Kreidebildungen 1007, 1009.
- Sanguinarin 566.
- Saponit 955.
- Sarkosin, Zersetzungsproducte 781.
- Sauerstoff, Darst. 286; s. g. activer vgl. Ozon; magnetisches Verhalten des Sauerstoffs 197; Absorption des Gases durch Wasser und durch Alkohol 280, 282; directe Best. in organischen Verbindungen 768.
- Sauresurit 945.
- Schall, vgl. Akustik.
- Schalsteine aus Nassau 1004.
- Schaumkalk 981, 1015.
- Scheererit 988.
- Schiefer, bituminöser, Destillationsproducte 899 f.
- Schiffbaumwolle, Zus. der verschiedenen Arten 683 ff., 686 f.; Einw. von Alkalien 681 ff., reducirender Substanzen 686; Umwandlung in gewöhnliche Baumwolle 686.
- Schiefspulver, über die Analyse desselben 775; gasförmige Detonationsproducte 860.
- Schildpatt, Zus. 752.
- Schlacken: Eisenhohofenschlacken, Aufbereitung zur Eisengewinnung 850; beim Erkalten zerfallende 850; krystallisirte 921 ff.
- Schlamm des Bovenrivier in Surinam 1019, des Nils 1019, des todtten Meeres 1020.
- Schlangenhaut vgl. Haut.
- Schleim vgl. Pflanzenschleim.
- Schleimsäure, saure Salze derselben 471; Aetherarten derselben 470.
- Schleims. Amyloxyd, vgl. Amylätherschleimsäure.
- Schmelzen, Volumänderung bei denselben 89; vgl. Erstarrten.
- Schreibersit 1026.
- Schuppen des Hechts 752.
- Schwefel, sp. G. u. Schmelzp. 42; Volumänderung beim Erwärmen und Schmelzen 42; Bild. von amorphem Schwefel auf nassem Wege 302 f.; über den auf nassem Wege dargestellten weichen Schwefel 302 f.
- Schwefelantimon  $\text{SbS}_2$ , vgl. Antimonzinnober.
- Schwefelcapryl 526.
- Schwefelcyanäthylen 610.
- Schwefelcyanäthyl 609 f.
- Schwefelcyanpropylenyl 616 f.
- Schwefeleisen  $\text{FeS}$ , Vork. in Meteoriten 1025.
- Schwefelkies, Kobalt- und Nickelgehalt 908.
- Schwefelmolybdän - Schwefelammonium 378.
- Schwefelquecksilber, vgl. Zinnober.
- Schwefelsäure, Darst. wasserfreier 308; Fabrikation der Schwefelsäure 852; Darst. reiner wässriger 309; Reaction der selenhaltigen 787; Best. freier 788; Ausd. wässriger 88.
- Schwefels. Salze der Magnesiumgruppe, Verbb. ihrer Doppelsalze mit schwefels. Alkalien 810.
- Schwefels. Ammoniak, Fabrikation 858.
- Schwefels. Baryt, Lösl. in Säuren 274; Einw. von kohlen. Alkalien 278.
- Schwefels. Beryllerde 859.
- Schwefels. Bleioxyd, Einw. von kohlen. Alkalien 275.
- Schwefels. Cadmiumoxyd, Zus. der Hydrate 890.
- Schwefels. Cadmiumoxyd - Ammoniak, Krystallf. 891.
- Schwefels. Cadmiumoxyd-Natron 891.
- Schwefels. Ceroxydul, Krystallf. 847.
- Schwefels. Chromoxyd-Kali, verschiedene Modificationen und übersättigte Lösungen 876.
- Schwefels. Didymoxyd, Krystallf. 849.
- Schwefels. Eisenoxyd-Kali, über die Färbung der Krystalle und der wässrigen Lösung 404.
- Schwefels. Eisenoxydul, Lösl. 810; natürliches rhombisches  $\text{FeO}$ ,  $\text{SO}_2$ , + 7  $\text{HO}$  vgl. Tauriscit.
- Schwefels. Eisenoxydul-Ammoniak, Lösl. 810.
- Schwefels. Eisenoxydul-Kali, Lösl. 810.
- Schwefels. Jodchinin, optische Eigenschaften 150.



- Schwefels. Kali, einfach-, sp. G. der Lösungen 295; vgl. schwefels. Natron-Kali. Schwefels. Kali, zweifach-, Krystallf. 384.
- Schwefels. Kobaltoxydul, Lösl. 310; Krystallf. von  $\text{CoO}$ ,  $\text{SO}_3$ , + 7 HO und  $\text{CoO}$ ,  $\text{SO}_3$ , + 6 HO 409.
- Schwefels. Kobaltoxydul - Ammoniak, Krystallf. 409; Pleochroismus 152; Lösl. 310; Verbb. mit isomorphen Salzen 311 f.
- Schwefels. Kobaltoxydul-Kali, Lösl. 310; Verbb. mit isomorphen Salzen 311 f.
- Schwefels. Kupferoxyd, Lösl. 310; vgl. Kupfervitriol.
- Schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak, Verbb. mit isomorphen Salzen 311 f.
- Schwefels. Kupferoxyd-Kali, Verbb. mit isomorphen Salzen 311 f.
- Schwefels. Lanthanoxyd, Krystallf. 348.
- Schwefels. Lanthanoxyd - Ammoniak, Krystallf. 348.
- Schwefels. Lithion, Lösl. 341.
- Schwefels. Magnesia, Lösl. 310, 346; übersättigte Lösungen 345 ff.;  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ , + 7 HO, versch. Modificationen und Lösl. 346 f. (vgl. Bittersalz);  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ , + 6 HO, Bild. 345 f., Krystallf. 345, Lösl. 347; technische Verwendung der schwefels. Magnesia statt freier Schwefelsäure 358.
- Schwefels. Magnesia-Ammoniak, Lösl. 310; Verbb. mit isomorphen Salzen 311 f.
- Schwefels. Magnesia - Kali, Lösl. 310; Verbb. mit isomorphen Salzen 311 f.
- Schwefels. Manganoxxydul, Krystallf. von  $\text{MnO}$ ,  $\text{SO}_3$ , + 4 HO u.  $\text{MnO}$ ,  $\text{SO}_3$ , + 6 HO 380 f.
- Schwefels. Manganoxxydul - Ammoniak, Verbb. mit isomorphen Salzen 311 f.
- Schwefels. Manganoxxydul-Kali, Verbb. mit isomorphen Salzen 311 f.
- Schwefels. Natron, sp. G. der Lösungen 295; vgl. Glaubersalz.
- Schwefels. Natron-Kali (Plate sulphate of Potash) 332.
- Schwefels. Nickeloxxydul, Lösl. 310; Krystallf. von  $\text{NiO}$ ,  $\text{SO}_3$ , + 7 HO 411, der versch. Modificationen von  $\text{NiO}$ ,  $\text{SO}_3$ , + 6 HO 412; Zus. des quadratisch krystallisirten 412.
- Schwefels. Nickeloxxydul - Ammoniak, Krystallf. 413; Lösl. 310; Verbb. mit isomorphen Salzen 311 f.
- Schwefels. Nickeloxxydul-Kali, Lösl. 310; Verbb. mit isomorphen Salzen 311 f.
- Schwefels. Strontian, Lösl. in Säuren 274; Einw. von kohlen. Alkalien 275.
- Schwefels. Thonerde, käufliche 359.
- Schwefels. Thonerde-Kali, übersättigte Lösungen 354 f.; Fällung durch Ammoniak 358 f. Vgl. Alaun.
- Schwefels. Zinkoxyd, Lösl. 310; Krystallf. von  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SO}_3$ , + 6 HO 389.
- Schwefels. Zinkoxyd - Ammoniak, Lösl. 310; Verbb. mit isomorphen Salzen 311 f.
- Schwefels. Zinkoxyd - Kali, Lösl. 310; Verbb. mit isomorphen Salzen 311 f.
- Schwefelsilber, rhombisches vgl. Acanthit.
- Schwefelwasser, Analyse vgl. Schwefelwasserstoff.
- Schwefelwasserstoff, Apparat zum Entwickeln 328; Best. in Schwefelwassern 787; Absorption des Gases durch Wasser und durch Alkohol 281, 282.
- Schwefelsinn  $\text{SnS}$ , krystallinisches 396.
- Schweifige Säure, krystallinische Verb. mit Wasser 308; Absorption des Gases durch Wasser und durch Alkohol 281, 282, 284; sp. G. der Lösungen in Alkohol 281, in Wasser 283; Einw. von Zink auf wässrige 290; Verbb. saurer schweifige. Alkalien mit Aldehyden 507, mit Acetonen 506 f.
- Schweifigs. Magnesia-Ammoniak 344.
- Schweifigs. Natron, Zus. des krystallisirten 337.
- Schweifigs. Quecksilberoxyd, saures 415.
- Schwerspath 970.
- Schwingungen von Stäben 66; Schwingungen elastischer Scheiben 75; Torsionsschwingungen 69, 73.
- Scleretinit 984.
- Scleroklas vgl. Skleroklas.
- Secale cornutum vgl. Mutterkorn.
- Seewasser aus einem heißen See auf Neuseeland 331; vgl. Meerwasser.
- Sehen: über die sphärische Abweichung des menschlichen Auges 161; Gesichterscheinungen bei halbgeschlossenen Augenlidern 161; Beugungerscheinungen im menschlichen Auge 160 f.; Physiologie des Gesichtsinnes 161 f.; Accommodationsfehler des Auges 165; willkürliche Nah- und Fernsichtigkeit 166; über das Sehen mit zwei Augen 166 f.; Doppelsehen 171; über die Helligkeit beim Sehen mit 1 oder 2 Augen 171; Täuschung beim Sehen durch Fernröhre 171; Beurthei-

lung des Parallelismus horizontaler  
Linien 172; vgl. Hof.  
Seismometer, vgl. Erdbebenmesser.  
Selen, Krystallf. u. allotropische Zu-  
stände 314.  
Selenkalium, Darst. 596.  
Selenmethyl 595.  
Selens. Baryt, Einw. von kohlen. Al-  
kalien 276.  
Selenwismuth 385.  
Senföl, flüchtiges, künstliche Bild. 616 f.  
Serpentin 955; über die Pseudomor-  
phen nach Hornblende und Augit  
982 f.  
Serpentinporphyr aus Cornwall 999;  
Serpentingestein von Neurode in  
Schlesien 1000.  
Siedepunkt, Beziehungen zur Zusammen-  
setzung 47 ff.  
Silber : über den Verlust bei der Röstung  
silberhaltiger Erze 846; Elasticität 69;  
Explosion von fein zertheiltem 418;  
Probiren von gold- und sinnhaltigem  
813; Legirung mit Kupfer 850, mit  
Kupfer und Nickel 851; vgl. Ver-  
silbern.  
Silberoxyd, Lösl. 296.  
Silicate, vgl. kiesel. Salze.  
Silicium, krystallinisches und verschie-  
dene Zustände 361 f.  
Sinamin, Const. 657.  
Sinapolin, Const. 657.  
Sinuselectrometer 221.  
Skapolith 939.  
Skleretinit vgl. Scleretinit.  
Skleroklas 914.  
Soda - Fabrikation 853 ff.; Beseitigung  
der sauren Dämpfe 852; Verwerthung  
der Rückstände 856.  
Solanum Lycopersicon, Citronensäure in  
den Früchten 478.  
Solaröl, Fabrikation 899.  
Soolquellen, Bild. 993.  
Speck, über frischen und gesalzenen  
(amerikanischen) 894.  
Spectrum, über die prismatischen Farben  
und ihre Zusammensetzung 123 ff.;  
Spectrum des electrischen Lichts, vgl.  
Licht, electrisches.  
Speichelstein 42.  
Sphäroidaler Zustand von Flüssigkeiten  
4 ff.  
Sphärosiderit 975.  
Spiegelmetall, Zus. 851.  
Stabeisen, Elasticität 69; Einfluß von  
Hitze auf die Structur 9; Einfluß der

Temperatur auf die Festigkeit 65, des  
electrischen Stroms 65.  
Stärkezucker, vgl. Traubenzucker.  
Stärkmehl, Structur 679; über die Bläu-  
ung durch Jod 679; Erk. 820.  
Stahl, Elasticität 69.  
Stauroscop 139.  
Stearin, sp. G. u. Schmelzp. 43; Volum-  
änderung beim Erwärmen und Schmel-  
zen 43.  
Stearinfabrikation 900 f.  
Stearinsäure, Vork. in a. g. Mineral-  
moor 843; sp. G. u. Schmelzp. 43;  
Volumänderung beim Erwärmen und  
Schmelzen 43; Destillationsproducte  
514; Zers. bei Destillation mit Kalk  
516.  
Stearon 515, 516 f.  
Stechpalme, vgl. Ilex Aquifolium.  
Steingut, vgl. bei Porcellan.  
Steinkohle, Bild. 1019; Unters. verschie-  
dener Steinkohlen 896.  
Steinkohlentheer, darin enthaltene Basen,  
vgl. Basen.  
Steinöl, Prüfung 646, 647.  
Steinsalz, sp. G. 976; vgl. Chlornatrium.  
Stellit 952.  
Sterne : Flimmern der Fixsterne 157 ff.;  
farbiges Licht der Doppelsterne 111.  
Stibäthylumverbindungen 582 ff.  
Stibäthylverbindungen 579 ff.  
Stibamyle 586 ff.  
Stibbiamyl 589.  
Stibiobicinyl 389.  
Stibiotricinyl 389.  
Stibtriäthylverbindungen 580 f.  
Stibtriämyl u. Verb. desselben 586 ff.,  
590.  
Stickoxyd, Absorption des Gases durch  
Alkohol 280, 282; Umwandel. zu Am-  
moniak 796.  
Stickoxydul, Absorption des Gases durch  
Wasser und durch Alkohol 280, 282.  
Stickstoff, Best. 795; Absorption des  
Gases durch Wasser und durch Al-  
kohol 280, 282.  
Stillinga sebifera, Talg aus derselben  
519.  
Stimme, menschliche (Singen) 104.  
Strom, electrischer, Einfluß auf die  
Festigkeit der Leitungsdrähte 65; über  
entgegengesetzte electrische Ströme  
225 ff.; vgl. Galvanismus, Leitung-  
widerstand.  
Strontian, Erk. 801 f.; Trennung von  
Baryt 801; Lösl. 296.

- Strontium, Reduction desselben 320 ff.,  
Eigenschaften 228 ff.  
Strychnin, Krystallf. 567; Verbb. mit  
Jod 568; unterschweflgs. Salz 571.  
Stypticit 971.  
Sublimationsapparat 828.  
Sulfotoluolsäure 634.  
Sulfoxyloisäure 636.  
Sumpfgas, vgl. Grubengas.  
Syenit aus der Gegend von Christiania 995.
- Tabak : Unters. von Havanna-Tabak 723.  
Tabaschir 719.  
Tafelspath 927.  
Talg, ihn geruchlos auszulassen 900.  
Tangentenboussole 221.  
Tartanil 476 f.  
Tartanilid 476.  
Tartanilsäure 477.  
Taurin, Vork. in Mollusken-Muskeln 747,  
im Lungengewebe 749.  
Tauriscit 971.  
Tautoklin 974.  
Telegraphie, electriche 227.  
Telluramyl u. Verbb. 594.  
Tellurmethyl, Darst. u. Verbb. 590 ff.  
Templinöl 642 ff.  
Terebinsäure 651.  
Terephthalsäure 651.  
Terpentinöl, sp. G. u. Ausd. 38; Un-  
tersch. der damit isomeren Oele 645 f.,  
647; Verbb. mit Chlorwasserstoff 644 f.,  
650; Einw. von Salpetersäure 650 ff.  
(vgl. auch Terpentinölhydrate).  
Terpentinölhydrate, s. g., 648 ff.  
Terpentinssäure vgl. Terebinsäure.  
Terpin 642 f., 648 ff.  
Terpinol 650.  
Terra de Sienna 951.  
Tetradymit 907.  
Teträthylammonium, Krystallf. des Pla-  
tindoppelsalzes 539.  
Tetramethylammonium, Krystallf. des  
Pentajodids 540.  
Tetraphosphomethylammonium 538.  
Thee, Gehalt an Thein 567.  
Thein, vgl. Caffein.  
Thermoëlectricität 243.  
Thermometrie : Feststellung des Siede-  
punktes für Thermometer 31; 400thei-  
lige Thermometerscale 32; Correction  
der Thermometerangaben 32; Mini-  
mumthermometer 32; Maximumther-  
mometer 32 f.  
Thiosinäthylamin u. Thiosinäthylammo-  
nium 656 f.
- Thiosinamin, Krystallisation u. Krystallf.  
656; Einw. von Jodäthyl 656; Const.  
657.  
Thiotoluolsäure 640.  
Thon, Zus. des Ziegelthons von Jena  
873, des Thons von Uranienborg in  
Norwegen 1017 f.  
Thonerde, Trennung von Eisenoxyd 804,  
805; vgl. Corund.  
Thonschiefer von Eichgrün in Sachsen  
und Metamorphose desselben 988;  
Thonschiefer aus Norwegen 1003 f.  
Thran, vgl. Robbenthran.  
Tinte aus kiesels. Kali und Kienrufs 869.  
Titan, reducirtes 862.  
Toluol, Siedep. 634; Einw. von Hitze  
und von Natrium 634; Umwandlung  
zu Benzylalkohol u. Toluylsäure 621 f.  
Toluylsäure, Bild. aus Toluol 622.  
Ton, vgl. Akustik.  
Torf, Zus. von Torfkohlen 896; Destil-  
lationsproducte des Torfs 899.  
Torsion, vgl. bei Elasticität; Induction  
durch Torsion 261.  
Traubenzucker, Circularpolarisation 158;  
Einfl. des Wassers u. a. auf das Ro-  
tationsvermögen 671 f.; Bestimmung  
in diabetischem Harn 153, 820; Einw.  
auf alkalische Kupferoxydlösung 819;  
Verbb. mit Säuren 678; sp. G. der  
Verb. mit Chlornatrium 672.  
Triarsenäthylamin 538.  
Triarsenmethylamin 538.  
Triphosphäthylamin 537 f.  
Triphosphamylamin 537 f.  
Triphosphomethylamin 537 f.  
Tritomit 954.  
Trockenapparat 828.  
Tuffgestein, schwefelreiches von Dyadin  
1001; vgl. Kalktuff bei Kalkstein.  
Turmalin 959.  
Tussilago Petasites, Unters. der Wurzel  
718.  
Tyrit 962 f.  
Tyrosin, Verbreitung im Organismus 729.
- Ueberehlor. Baryt, Krystallf. 342.  
Ueberehlor. Bleioxyd : Zus. u. Krystallf.  
verschiedener Verbb. 393 f.  
Unterehlorigs. Salze, Zers. 789.  
Unterschwefels. Baryt, Krystallf. der  
Hydrate 341 f.  
Unterschwefels. Manganoxydul 880.  
Unterschweflige Säure, Verbb. mit Basen  
571; vgl. unterschweflgs. Natron.  
Unterschweflgs. Ammoniak 545.

Unterschweflgs. Magnesia 845.

Unterschweflgs. Magnesia-Kali 345.

Unterschweflgs. Natron  $\text{NaO}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3$ ,  
+  $5\text{HO}$ , sp. G. u. Schmelzp. 45;  
Volumänderung beim Erwärmen und  
Schmelzen 45; Einw. auf Metallsalze  
u. a. 304 ff.

Unterschweflgs. Strontian, Krystallf. 842.

Uranverbindungen, Fluorescenz 133.

Urdit 962.

Urson 723.

Uterinmilch 743.

Valeral (Valeraldehyd), Ausd., sp. G. u.  
Siedep. 84; über die Existenz einer  
schwerer flüchtigen Modification 511.

Valeriansäure, Vorkommen in dem Was-  
ser bei Destillation ätherischer Oele  
501; Siedep., sp. G. u. Ausd. 36.

Valerians. Amyloxyd, Ausd., sp. G. u.  
Siedep. 35.

Vanadinbleierz 963.

Vellarin 723.

Veratrin 568 ff.

Verbindungen, über die Const. der or-  
ganischen Verbb. 436 f.; über gepaarte  
Verbindungen 691.

Verbrennung: Steigerung der Tempera-  
tur durch Compression der Luft 897;  
Verbrennung von Dämpfen des Aethers  
u. a. an glühenden Oxyden und Me-  
tallen 291 f.

Verdauung 733.

Vergolden, galvanisches 851 f.

Verkieselung, künstliche von Kalksteinen  
u. a. 866 ff.; natürliche von Holz 990.

Verkupfern, galvanisches 851 f.

Versilbern, galvanisches 851 f.

Verwandschaft, über die chemische im  
Allgemeinen 266 ff.; vgl. Zersetzungen.

Verzinnen, galvanisches 852.

Vesuvian, vgl. Idokras.

Viehsalz 896.

Viscum album vgl. Mistel.

Vivianit 967; Bild. 404.

Volum, specifisches, der rhomboëdrischen  
kohlens. Salze 17, der Salzatomie 17,  
gleich krystallisirter und ungleich con-  
stituirt Verbb. 18; über die spec.  
Vol. flüssiger Verbb. 18.

Wachs, sp. G. u. Schmelzp. 42; Volum-  
änderung beim Erwärmen u. Schmel-  
zen 43.

Wärme: mechanische Theorie d. Wärme  
24; mechanisches Aequivalent der

Wärme 25, 80; über die Einwirkung  
der Wärmewellen auf die Massetheil-  
chen 25; Wärmeentwicklung durch  
Rotations-Magnetismus 28, 261, durch  
Rotationsbewegung 29, durch Reibung  
29; Beziehungen der Wärmeerschei-  
nungen zu den electrischen 105; spe-  
cifische Wärme im Allgemeinen 31;  
Wärmeleitung in festen Körpern im  
Allgemeinen 52, in Metallen 52 ff.,  
in Gyps 55; Wärmestrahlung im All-  
gemeinen 24; Diathermanität von Gas-  
arten und gefärbten Flüssigkeiten  
55; vgl. Thermometrie, Ausdehnung,  
Dämpfe, Schmelzen, Sieden.

Waid, vgl. Isatis tinctoria.

Waizen, über die zur Fruchtbildung des  
Winter-Waizens nothwendigen unor-  
ganischen Stoffe 881; Zus. u. Eigen-  
schaften der Körner 882, 889.

Wanne, pneumatische, vgl. Gase.

Waschflasche, verbesserte 829.

Wasser, über die Zusammenziehung  
desselben beim Abkühlen 24; Ausd.  
beim Gefrieren 44; Widerstand gegen  
Schiffe 77; Bewegung, Ausfluß, Form  
des Strahls, Stoß u. a. vgl. bei Flüs-  
sigkeiten; Best. 770; Bestimmung der  
Härte 770; Absorptionsvermögen für  
verschiedene Gase 280 ff.; Zus. der  
darin absorbirten Luft 758 f.; electro-  
lytische Zers. 231 ff., Zersetzungs-  
apparat 293.

Wasserdampf, Spannkraft 51; vgl. Hy-  
grometer, Dampfmaschine.

Wasserglas, Anwendung zur Verkiese-  
lung, zum Färben u. a. 866 ff.

Wasserkies 909.

Wasserstoff, über aus Wasser durch  
glühendes Eisen dargestellten 292;  
active Modification 292; Absorption  
des Gases durch Wasser und durch  
Alkohol 280, 282.

Wasserstoffschwefel, Einw. auf Indigo  
und Lackmus 313.

Wein, Zus. 893; Gehalt an Aldehyd 505.  
Weingeist, vgl. bei Alkohol.

Weinsäure, Anilidverbindungen 476.

Weins. Ammoniak, Zus. u. Krystallf.  
des neutralen 473.

Weins. Kali, Zus. u. Krystallf. des neu-  
tralen 472 f.

Weins. Kalk, Einw. auf Ammoniak u.  
salpeters. Silberoxyd 475.

Weins. Natron-Ammoniak, Krystallf. des  
rechts- und des links-drehenden 474.